

Untersuchungen zum Einfluss einiger Polymere auf die Biofilmbildung bei der Papierherstellung

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

eingereicht von
Dipl.-Ing. Jens Hillerich
aus Groß-Umstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	03.04.2007
Tag der mündlichen Prüfung:	04.06.2007

Darmstadt 2007

D17

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt im Zeitraum von November 2003 bis März 2007 durchgeführt.

Danken möchte ich an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. E. Gruber für die Themenstellung, die gewährten Freiräume und die freundliche fachliche Unterstützung.

Herrn F. Trietsch für seine Unterstützung bei den praktischen Arbeiten.

Herrn H.-J. Bosse für seine Hilfe bei meinen Literaturrecherchen.

Allen meinen Kollegen für die anregenden Diskussionen, ihre Hilfsbereitschaft und die hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Herrn Prof. Dr. D. Johannsmann für die freundliche Unterstützung beim Aufbau der Quarzmikrowaage.

Herrn G. Mittelstädt für das an meiner Arbeit gezeigte Interesse im Rahmen einer Studienarbeit.

Frau Dr. Heine von der RWTH Aachen für die Unterstützung bei den mikrobiologischen Untersuchungen.

Der PMV Werkstatt für die Anfertigung einiger Geräte und Reparaturen aller Art.

Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	3
2 Theorie und Messmethoden	3
2.1 Biofilme.....	3
2.1.1 Herkömmliche Methoden zur Biofilmverhinderung	3
2.1.2 Methoden zur Biofilmdetektion.....	3
2.1.3 Bestimmung der biologischen Aktivität	3
2.2 Die Quarzmikrowaage	3
2.3 Polyelektrolyte und Viskosität.....	3
2.3.1 Polyelektrolyttitration.....	3
2.4 Adsorption	3
2.4.1 Ankergruppen für Metalloberflächen.....	3
2.5 Zetapotential.....	3
2.6 Papierherstellung und Papiereigenschaften	3
2.6.1 Retention	3
2.6.2 Formation.....	3
2.6.3 Opazität	3
2.6.4 Mechanische Eigenschaften	3
2.6.5 Rohdichte.....	3
3 Ergebnisse und Diskussion.....	3
3.1 Schleimbildung von <i>Pseudomonas fluorescens</i>	3
3.2 Untersuchung einer Schleimprobe aus einer Papierfabrik.....	3
3.3 Auswahl der Nährlösung	3
3.4 Konstruktion einer Simulationsanlage für die Biofilmbildung	3
3.5 Konstruktion des QCM Messsystems.....	3
3.6 Synthese der verwendeten Phosphonsäuren.....	3
3.6.1 3-Brompropanphosphonsäure	3
3.6.2 10-Bromdecanphosphonsäure.....	3
3.6.3 Adsorption der Phosphonsäuren	3
3.7 Modifizierung der Polyvinylamine mit 3-Brompropanphosphonsäure	3
3.8 Adsorptionsverhalten an Stahloberflächen	3
3.9 Biologische Wirkung der Polyvinylamine	3
3.10 Untersuchung der schleimverhindernden Wirkung	3
3.10.1 QCM – Untersuchungen	3
3.10.2 Untersuchungen mit der Biofilmsimulationsanlage	3

3.11	Einfluss der modifizierten Polymere auf den Papierherstellungsprozess und die Blatteigenschaften	3
3.11.1	Füllstoffretention bei Einsatz der Polyvinylamine.....	3
3.11.2	Füllstoffretention bei Einsatz einer Kombination aus Polyvinylamin und Polymin SK	3
3.12	Optische Eigenschaften.....	3
3.12.1	Opazität	3
3.12.2	Formation.....	3
3.13	Mechanische Eigenschaften.....	3
4	Experimenteller Teil.....	3
4.1	Ausgangsmaterialien	3
4.1.1	Polymere.....	3
4.1.2	Dispergatoren	3
4.1.3	Zellstoff	3
4.1.4	Füllstoff	3
4.2	Ankergruppen und Modifizierung der Polymere	3
4.2.1	3-Brompropanphosphonsäure	3
4.2.2	10-Bromdecanphosphonsäure.....	3
4.2.3	Synthese der modifizierten PVAm	3
4.2.4	Bestimmung des Substitutionsgrades.....	3
4.2.5	Polyelektrolyttitration.....	3
4.3	Zeta – Potential	3
4.4	Die Quarzmikrowaage	3
4.4.1	Adsorptionsuntersuchungen	3
4.4.2	Untersuchung der Biofilmbildung bei Polymerzusatz.....	3
4.4.3	Untersuchung der Biofilmbildung bei Zusatz von Dispergatoren	3
4.5	Biologische Untersuchungen.....	3
4.5.1	Nährlösung 1	3
4.5.2	Nährlösung 2	3
4.5.3	Pseudomonas fluorescens.....	3
4.5.4	Mischkultur.....	3
4.5.5	Gram – Färbung.....	3
4.5.6	Untersuchung der biologischen Wirkung der Polyvinylamine	3
4.6	Untersuchungen in der Simulationsanlage	3
4.7	Papierherstellung und Papiereigenschaften	3
4.7.1	Zellstoff	3

4.7.2	Füllstoff	3
4.7.3	Laborblätter	3
4.7.4	Messung der optischen Eigenschaften	3
4.7.5	Formation	3
4.7.6	Dickenmessung	3
4.7.7	Reißlänge	3
4.7.8	Retention	3
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	3
6	Literatur	3

Abkürzungsverzeichnis

bidest. Wasser	doppelt destilliertes Wasser
deion. Wasser	deionisiertes Wasser
E. coli	Escherichia coli
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
HBHW	Half Band Half Width (halbe Resonanzbreite Γ)
KBE	Kolonien bildende Einheiten
P. fluorescens	Pseudomonas fluorescens
PSK	Polymin SK
PVAm	Polyvinylamin
QCM	Quartz Crystal Microbalance, Quarzmikrowaage
RFU	relative Fluoreszenzintensität
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Verschiedenartige Ablagerungen stellen ein großes Problem in vielen Bereichen der chemischen und chemienahen Industrie, auch bzw. gerade in der Papierindustrie dar. Hier kann man grundsätzlich zwischen zwei Arten von Ablagerungen unterscheiden: Zum Einen Ablagerungen aus klebrigen Stoffen wie Harzen, Strichbestandteilen und Klebstoffen von Haftetiketten oder Buchrücken, die mit dem Altpapier eingebracht werden („Pitch“, „Stickies“), zum Anderen Ablagerungen biologischen Ursprungs in Form von Biofilmen oder mikrobiellem Schleim.¹⁻⁸

All diese verschiedenartigen Ablagerungen haben eines gemeinsam: sie verursachen Probleme beim Papierherstellungsprozess, was zu hohen Kosten führt. Sie führen zu Flecken, Verfärbungen oder Löchern in der Papierbahn, verursachen Abrisse der Papierbahn und verstopfen Rohrleitungen. Biologische Ablagerungen führen zudem durch sich in oder unter ihnen entwickelnde anaerobe Mikroorganismen wie Sulfatreduzierern zu Geruchsbelästigungen und teilweise zu erheblicher Korrosion (Biofouling).⁹⁻¹² Gerade in den letzten Jahren haben die Probleme durch Ablagerungen in Papiermaschinen erheblich zugenommen, da sich Stör- und Nährstoffe durch die zunehmende Schließung des Prozesswasserkreislaufs und durch einen immer höher werdenden Altpapieranteil bei der Papierherstellung anreichern. Zudem herrschen im Papiermaschinen - Wasser durch den hohen Nährstoffgehalt und Temperaturen zwischen 30 – 55°C hervorragende Bedingungen für bakterielles Wachstum.



Abbildung 1: Schleimablagerungen auf einem Wärmetauscher

Solche Biofilme findet man in praktisch allen feuchten oder aquatischen Bereichen der Papiermaschine, also hauptsächlich auf Metalloberflächen (Abbildung 1).

Klebrige Verunreinigungen (Stickies) lassen sich zum Teil mittels bei der Papierherstellung als Füllstoff eingesetzter anorganischer Pigmente wie Talkum oder Kaolin maskieren oder durch kationische Polymere an die Papierfasern binden („Fixierung“).^{13, 14} Bei der Maskierung legen sich die Talkum- oder Kaolinpartikel mit ihrer durch die Schichtstruktur partiell kationisch geladenen Oberfläche um die meist anionischen Klebstoffpartikel, „maskieren“ ihre Klebrigkeit und verhindern so die Anhaftung an Maschinenteilen.¹⁵ Auch wird durch diese Maskierung verhindert, dass relativ problemlose Mikrostickies zu problematischen Makrostickies agglomerieren. Die maskierten Stickies werden wie Füllstoffe im Blatt eingelagert und mit der Papierbahn ausgetragen.

Zur Unterdrückung biologischer Ablagerungen sind dagegen insgesamt große Mengen von Bioziden, Dispergatoren und Kombinationen von Bioziden und Dispergatoren nötig.^{16, 17} Auch Enzyme wurden bereits erfolgreich zur Verhinderung bzw. zum Abbau von Schleim eingesetzt, zeigten sich aber in der Praxis als sehr empfindlich und durch ihre hohe Selektivität zu nur bestimmten Störstoffen als recht problematisch.¹⁸ Als Biozide können Stoffe wie Methylenbisthiocyanat, Isothiazolinonderivate, Bromacetoxybuten, 2,2-Dibromnitrilopropionamid, 2-Bromo-2-nitropropan-1,3-diol, Tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Natriumhypochlorit und Chlor dienen.¹⁹

Durch das gestiegene Umweltbewusstsein und nicht zuletzt durch die EU – Richtlinie 98/8/EG, die die Verwendung von Bioziden stark einschränkt bzw. eine Prüfung der Umweltverträglichkeit verlangt, besteht der Wunsch, einen Weg weg vom Biozid zu finden. Gerade die hochwirksamen halogenhaltigen Mittel sind aus umweltschutzpolitischer Sicht sehr bedenklich, da durch diese Mittel viele verschiedene, schwer abbaubare halogenorganische Verbindungen entstehen.

Auch töten Biozide die Bakterien nur ab, lösen aber den einmal gebildeten Schleim nicht ab, so dass dieser als „Nährboden“ für eine spätere Kontamination in der Maschine verbleibt. Dadurch können die mit Bioziden bekämpften Probleme nach kurzer Zeit wieder verstärkt auftreten.

Biozide und vor allem Dispergatoren können auch auf Füllstoffe dispergierend wirken und deren Retention bei der Blattbildung, die Blattstruktur („Formation“) und die Festigkeitseigenschaften beeinflussen.

Biofilme entstehen langsam, man kann die Entwicklung in mehrere Adsorptions – und Wachstumsphasen einteilen. Die wichtigsten Entwicklungsphasen sind in Abbildung 2 skizziert.

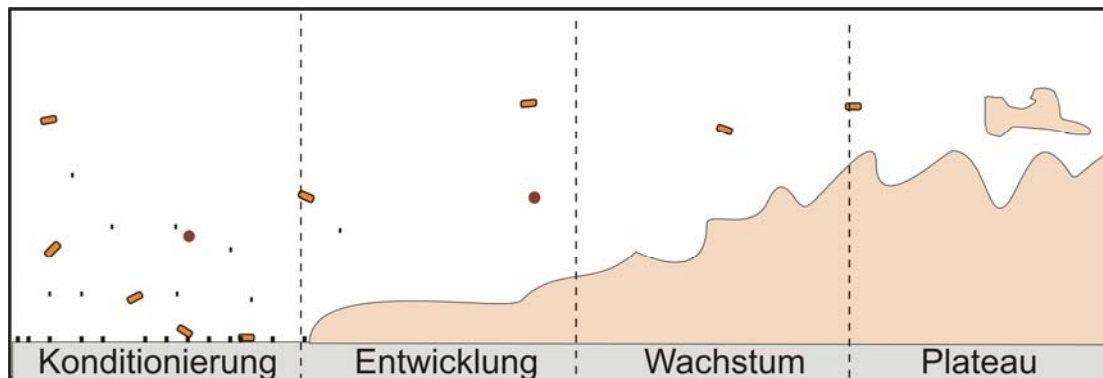


Abbildung 2: Die Entwicklung eines Biofilms

Betrachtet man die Entwicklung der Schleimablagerung in Abbildung 2, so erkennt man, dass sich zuerst einige Mikroorganismen und Nährstoffe auf einer Oberfläche anlagern (Konditionierungsphase). Die Mikroorganismen beginnen mit der Zellteilung und der Bildung von Extrazellulären Polymeren Substanzen (EPS) (Entwicklungsphase), der Biofilm wächst und nimmt an Dicke zu (Wachstumsphase). Hat der Film abhängig vom inneren Zusammenhalt und der auf ihn einwirkenden Scherkräfte eine gewisse Dicke erreicht, lösen sich Teile der Schleimschicht ab und werden von der vorbeiströmenden wässrigen Phase fortgetragen. Stehen Neubildung und Abtrag im Gleichgewicht, ändert sich die Dicke des Films nicht mehr (Plateauphase).

Löst sich ein Biofilm in einer Papiermaschine großflächig ab, können solche Schleimbatten im Papiervlies eingelagert werden und zu einem Fleck, einem Loch oder in der Folge gar zu einem Abriss der Papierbahn führen.

Herkömmliche Schleimbekämpfungsmittel werden eingesetzt, wenn sich der Film in der Entwicklungs- oder gar der Plateauphase befindet, also schon eine mehr oder weniger problematische Dicke erreicht hat.

Einige neuartige Möglichkeiten zur Verhinderung von Ablagerungen auf festen Oberflächen zeigt uns die Natur: zum einen die Nutzung einer nano-rauen Oberfläche analog dem Lotusblatt,²⁰ oder eine Oberfläche ähnlich der Delphinhaut. Die Delphinhaut besitzt auf ihrer Oberfläche funktionelle Polymere, die zum Einen durch ihre antimikrobiellen Eigenschaften verhindern, dass darauf Mikroorganismen gedeihen können, und zum Anderen zwischen Hautoberfläche und Anhaftungen eine

schlerlabile Schicht schaffen, so dass sich Ablagerungen oder Aufwachsungen ablösen können, bevor sie eine kritische Größe erreicht haben.²¹

Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei der Behandlung von Papiermaschinensieben mit kationischen Polymeren beobachtet: Das Sieb wird kontinuierlich mit einer Lösung eines kationischen Polymers besprüht, das in Kombination mit anionischen Ligninbestandteilen als „Haftvermittler“ auf der Polyesteroberfläche adsorbiert und durch Hydrophilierung zuverlässig die Ablagerung von hydrophoben Klebstoff- und Harzresten verhindert.²²

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob sich verschiedene technisch verwendete Polymere – auch durch Derivatisierung – zur Schaffung einer in situ - Beschichtung auf Metalloberflächen eignen und so weitere Ablagerungen verhindern können. Zunächst sollen einige herkömmliche, polymere Additive, von denen bekannt ist, dass sie besonders leicht an Stahloberflächen adsorbieren, auf ihren Einfluss auf die Schleimbildung untersucht werden. Des Weiteren sollen diese oder ähnliche Polymere so modifiziert werden, dass sie leicht an Metalloberflächen adsorbieren und in der Maschine eine möglichst bakterizide, eventuell auch schlerlabile, in situ – Beschichtung bilden, die eine Ablagerung größerer Störstoffmengen verhindert.

Die biozide Wirkung der Polymere lässt sich durch chlor- oder bromhaltige Gruppen erreichen, was aber aus umweltschutzpolitischer Sicht bedenklich ist. Besser erscheint die Einführung stark kationischer Gruppen wie quarternärer Ammoniumgruppen. Hier bieten sich als Ausgangsstoffe Polyvinylamine an, da diese leicht kationisiert werden können bzw. schon als hochkationische Polyelektrolyte vorliegen.

In einer Papiermaschine haben Polymere mehrere Möglichkeiten zu adsorbieren: An den Zellstofffasern, an Füllstoffen und an Oberflächen der Papiermaschine, insbesondere Stahloberflächen. Normalerweise wünscht sich der Papiermacher bei den als Retentionsmittel eingesetzten Polymeren eine gute Adsorption an Füll- und Faserstoff, aber keine an den Maschinenoberflächen. Sollen die Polymere dagegen zur Störstoffverhinderung und zur Unterbindung bzw. Hemmung der Schleimbildung eingesetzt werden, muss eine gute Adsorption auf den zu schützenden Oberflächen gewährleistet sein, um einen übermäßigen Austrag aus der Maschine zu vermeiden. Die oft als Retentionsmittel eingesetzten kationischen Polyvinylamine adsorbieren zwar an Stahloberflächen, werden aber unter Papiermaschinen - Bedingungen sehr rasch wieder abgespült. Aus diesem Grund sollten kationische Polyvinylamine mit

unterschiedlichen Ladungsdichten und Kettenlängen mit Ankergruppen versehen werden, um die Adsorption auf der Stahloberfläche zu erhöhen. So können hochkationische, biozid wirkende oder biozid modifizierte Polyvinylamine ihre Schutzfunktion auf den Metalloberflächen erfüllen.

Als Ankergruppen für Metalloberflächen kommen verschiedenartige Gruppen wie Thiogruppen, $-\text{PO}_3\text{R}_2$, $-\text{COOH}$ oder $-\text{NH}_2$ in Frage.^{23-25,26} Einige solcher Ankergruppen kommen bereits in der Technik zum Einsatz: so binden sich verschiedene Lacke über $-\text{COOH}$ – Gruppen an Metalloberflächen. Massingill et al. untersuchten den Einfluss von Phosphor- und Phosphonsäureestergruppen in Epoxidharzen zur Beschichtung von Dosen und fanden eine deutliche Verbesserung der Haftung der Beschichtung auf Metalloberflächen.^{27, 28} Verschiedene Phosphonsäuren mit einer C-Kette als Rückgrat eignen sich auch zur korrosionshemmenden Beschichtung von Aluminium, Magnesium, Zink und deren Legierungen aus wässriger Lösung.²⁹

Aus praktischen Gründen erscheinen Phosphonsäure- und Phosphonsäureestergruppen als geeignet, um die Adhäsion eines kationischen Polymers auf einer Stahloberfläche zu verbessern. Zudem sind sie durch ^{31}P -NMR Spektroskopie leicht zu detektieren und damit gut zu untersuchen. Bei Alkylphosphonsäuren bestehen mehrere Möglichkeiten, diese an ein Polyvinylamin zu binden: zum Einen ionisch, zum Anderen kovalent durch reaktive Gruppen im Alkylrückgrat.

Als Spacer kommen Bromalkylphosphonsäuren zum Einsatz, die über eine N-Alkylierung an die Aminofunktion des Polyvinylamins geknüpft werden können. Diese N-Alkylierung kann zudem die kationische Ladungsdichte erhöhen, kann aber auch in Abhängigkeit vom pH – Wert durch das Phosphonatanion eine anionische Ladung in das Polymer einbringen.

Da solche potentiell ambivalenten Polyvinylamine auch die optischen und mechanischen Eigenschaften des Papiers beeinflussen können, soll auch der Einfluss verschiedener mit Phosphonsäuregruppen modifizierter Polymere auf ein Modellpapiersystem untersucht werden. Da mit der Phosphonsäuregruppe eine zweifach anionische Gruppe in ein hochkationisches Polymer eingebracht wurde, kann es durch intramolekulare Salzeffekte zu einer veränderten Knäuelung kommen. Da dies zu Auswirkungen auf Füllstoffretention, Formation und die Festigkeitseigenschaften führen kann, sollen auch speziell diese mechanischen Eigenschaften der Papiere untersucht werden.

2 Theorie und Messmethoden

2.1 Biofilme

Als Biofilme werden von Mikroorganismen gebildete Systeme bezeichnet, die aus einer hydrogelartigen Matrix aus stark hydratisierten, polymeren Substanzen und Bakterien bestehen. Biofilme findet man häufig an Phasengrenzflächen, vor allem, wenn Wasser eine der Phasen darstellt. Biofilme findet man in Wasserleitungen, an Wärmetauschern und in industriellen Wasserkreisläufen. Aber auch die Kahlhaut, die sich bei längerem Stehenlassen auf Wasser, z. B. in Blumenvasen, bildet, ist ein solcher Biofilm.^{10, 18, 30-34} Die Konsistenz von Biofilmen ist häufig schleimartig, weshalb solche Filme häufig auch als Schleim oder Bioschleim bezeichnet werden.

Biofilme stellen eine für Mikroorganismen sehr günstige Lebensform dar. Bakterienzellen in einem Biofilm sind gegenüber äußeren Einflüssen wie Bioziden besser geschützt als planktonische Zellen. Auch der Stoffwechsel der sessilen Zellen unterscheidet sich von dem der planktonischen.

Die Entwicklung eines Biofilms an einer umströmten fest / flüssig - Grenzfläche lässt sich in mehreren Stufen beschreiben (Abbildung 3).³⁰ Die erste Stufe ist die Initialisierungs- oder Konditionierungsphase. Hier adsorbieren einige organische Moleküle (eventuell vorhandene Makromoleküle und Nährstoffe) an der Oberfläche. In einem zweiten Schritt lagern sich durch die Strömung angespülte planktonische Zellen reversibel aus der wässrigen Phase an der Oberfläche an.

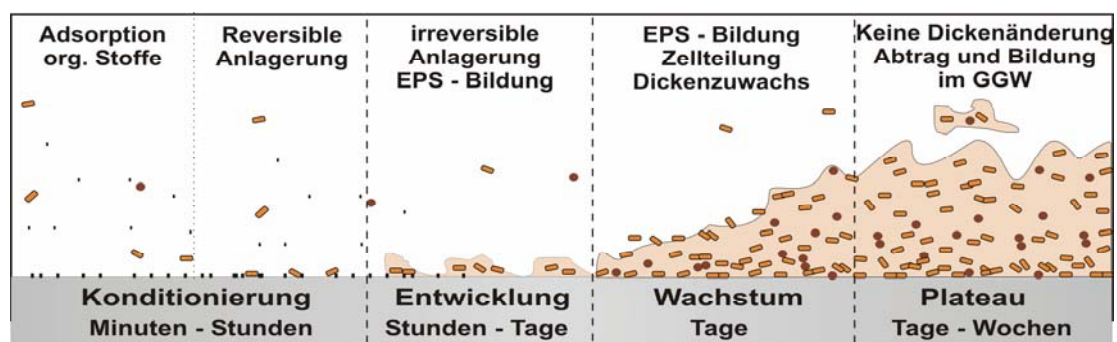


Abbildung 3: Die Entwicklung eines Biofilms: Konditionierungs-, Entwicklungs-, Wachstums- und Plateauphase

In der nächsten Stufe, der Entwicklungsphase, beginnen diese Zellen, so die Bedingungen günstig sind, mit der Produktion von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS). Dadurch wird die Bindung der Zellen an die Oberfläche verstärkt, die Zellen sind nun irreversibel an die Oberfläche angeheftet.

Zudem beginnen die an der Oberfläche angelagerten Zellen mit der Zellteilung. In der nächsten Phase der Biofilmbildung, der Wachstumsphase, vermehren sich die Mikroorganismen und bilden mehr EPS. Der Biofilm nimmt an Dicke und Masse zu. Der Dickenzuwachs erfolgt allerdings nicht gleichmäßig, die Oberfläche von Biofilmen ist oftmals zerklüftet. Auch werden immer wieder einige kleinere Teile des Biofilms durch die Strömung abgelöst, zunächst ist aber das Biofilmwachstum stärker als der Abtrag. Stehen Biofilmwachstum und Abtrag im dynamischen Gleichgewicht, d.h. wenn sich die mittlere Dicke des Films nicht mehr ändert, spricht man von der Plateauphase.

Biofilm bildende Bakterien, meist Gram – negative Keime, sind in der Lage, extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) zu bilden. Diese hydrophilen EPS bestehen in Abhängigkeit von Keim und äußeren Bedingungen aus verschiedenen Polysacchariden, Proteinen und anderen Biopolymeren. Den größten Anteil an der Masse eines Biofilms stellen aber nicht die polymeren Bestandteile dar, sondern Wasser, das teilweise über 99% der Biofilmmasse ausmacht.

Der größte Anteil an polymerer Substanz fällt meist auf verschieden substituierte Homo- und Heteropolysaccharide wie z. B. Dextran und Cellulose, aber auch Polyuronsäuren. Als Substituenten wurden verschiedene organische Gruppen wie Acetylgruppen, aber auch anorganische Gruppen wie Phosphat oder Sulfat gefunden.^{18, 33}

Die Zusammensetzung der Biofilme ist – neben der Keimart – von verschiedenen äußeren Bedingungen abhängig. Eine große Rolle spielt die Verfügbarkeit von Nährstoffen. So hat das C : N : P – Verhältnis einen großen Einfluss auf die Dicke, Dichte, Festigkeit und Zusammensetzung des Biofilms. Scheen fand in seiner Arbeit heraus, dass der von einer Mischkultur aus einer Kläranlage gebildete Biofilm bei einem C : N : P – Verhältnis von 100 : 10 : 1 – 100 : 20 : 1 besonders viel EPS enthielt, bei einem C : N : P – Verhältnis von 100 : 1 : 1 dagegen besonders wenig.³⁵

Biofilme sind meist unerwünscht, da sie Filtermembranen bewachsen und verstopfen, den Stofftransport in Leitungen und den Wärmetransport von Wärmetauschern behindern, Produkte verfärben und nicht zuletzt mikrobiell kontaminieren.⁹⁻¹¹ Ein großes Problem sind anaerobe Bakterien, die ihren Energiebedarf teilweise durch die Reduzierung von Sulfationen decken und als Stoffwechselprodukte Schwefelwasserstoff, organische Säuren und Methan freisetzen können. Diese Stoffwechselprodukte stören bestenfalls nur durch ihren

unangenehmen Geruch, schlimmstenfalls aber können sie zu einer erheblichen Korrosion und damit verbundenen hohen Kosten führen. Zudem ändern sich die elektrochemischen Eigenschaften eines Werkstoffs durch die Besiedlung mit Mikroorganismen, was ebenfalls zu einer Korrosion der Werkstoffe führen kann.³⁶

Auch in der Papierindustrie sind Biofilme unerwünschte Begleiter der Produktion. Hier bereiten allerdings nicht nur die oben genannten Folgen wie die Behinderung von Stoff- und Wärmetransport sowie Biofouling Probleme, sondern auch abgerissene Biofilmteile. Diese „Schleimbatzen“ führen, wenn sie in die Papierstoffsuspension gelangen, zu Verfärbungen, Flecken und Löchern in der Papierbahn. Schlimmstenfalls kann durch solche Fehler die Papierbahn abreißen, was durch den dann notwendigen Produktionsstillstand hohe Kosten verursacht.

Aus diesen Gründen besteht ein starkes Interesse, zum Einen die Bildung von Biofilmen zu verhindern und zum Anderen messtechnisch zu erfassen, um rechtzeitig Gegenmaßnahmen ergreifen zu können.

2.1.1 Herkömmliche Methoden zur Biofilmverhinderung

Zur Verhinderung von biologischem Wachstum und Biofilmbildung werden unterschiedliche Methoden angewendet.^{9, 37} Die gebräuchlichste Methode ist der Einsatz von Bioziden.³⁸ Hier kann man die Wirkstoffe nach ihrer Wirkung einteilen. Zum einen sind dies oxidierende Biozide wie Peressigsäure oder Wasserstoffperoxid, die z.B. Mercaptogruppen von Proteinen zu Disulfiden oxidieren.

Zum anderen werden nicht oxidierende Biozide eingesetzt. Wichtige Vertreter hiervon sind organische Bromverbindungen und Organoschwefelverbindungen, die Proteinsynthese und Enzyme hemmen. Aber auch Aldehyde und nicht zuletzt quaternäre Ammoniumverbindungen, die die Permeabilität der Zellwand beeinträchtigen und zur Fällung von Eiweißen führen, gehören dazu.³⁹ Biozide beeinträchtigen allerdings nur die Mikroorganismen selbst, bereits gebildeter Schleim wird durch Biozide nicht entfernt und kann so als Nährboden für eine erneute Kontamination dienen.

Aber auch Dispergatoren werden – meist in Kombination mit Bioziden – zur Verhinderung von (nicht nur biologischen) Ablagerungen in industriellen Anlagen, auch der Papierindustrie, eingesetzt.¹⁶ Diese Stoffe verhindern die Ablagerung der Mikroorganismen (und klebriger Verunreinigungen) an Maschinenteilen. Zudem behindern einige dieser Dispergatoren durch eine biozide Wirkung das Wachstum der Mikroorganismen. Wichtige Vertreter dieser Substanzklasse sind z.B. modifizierte

Fettalkohole (Anbieter z.B. Oekophil AG) oder verschiedene Orangenterpene (Anbieter z.B. Ashland).

Neuere Ansätze zur Verhinderung bzw. zum Abbau von Biofilmen sind Enzyme, die die Polysaccharidmatrix der Filme zerstören. Solche Enzyme werden teilweise auch in Kombination mit Bioziden erfolgreich eingesetzt.⁴⁰⁻⁴³ Ein großer Nachteil dieser Methode ist die hohe Selektivität von Enzymen. Meist kann spezifisch nur ein bestimmtes Polysaccharid abgebaut werden, die Zusammensetzung von Biofilmen ist aber in industriellen Kreisläufen sehr heterogen. Zudem sind Enzyme sehr empfindlich und werden schnell deaktiviert. Eine große Verbreitung haben diese enzymatischen Methoden bisher – nicht zuletzt wegen dem hohen Preis solcher Systeme – noch nicht erreicht. Ähnliche Versuche, in denen der Abbau von biofilmtypischen Polysacchariden durch ausgewählte, Enzyme produzierende Bakterienstämme untersucht wurde, zeigten, dass auch die „in-situ“ Produktion von Biofilme abbauenden Enzymen zwar an ausgewählten Systemen funktioniert, aber längst nicht alle Polysaccharide abgebaut werden können.⁴⁴

Auch durch eine Limitierung des Nährstoffangebots lässt sich die Bildung biologischer Ablagerungen vermindern. Dies kann z.B. durch Verdünnen des Systems mit Frischwasser erreicht werden. Was sich so recht einfach anhört, kann in der Praxis aber problematisch sein, wird doch gerade bei der Papierherstellung ein möglichst geringer Frischwassereinsatz angestrebt. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von nicht-sessilen Mikroorganismen, die Nährstoffe verbrauchen, aber nicht zur Biofilmbildung beitragen.⁴⁵ Hierbei wird der Abbau von Nährstoffen praktisch von der Kläranlage in den Wasserkreislauf verlegt.

Aber auch diverse Hilfsmittel zur Papierherstellung können einen Beitrag zur Dezimierung der mikrobiellen Population führen. So konnte nachgewiesen werden, dass z.B. Alaun, Harze, einige Füllstoffe und kationische Stärken das Wachstum verschiedener Bakterienstämme hemmen konnten.⁴⁶

Erstrebenswert für die Papierindustrie sind Papieradditive, die durch eine geeignete Modifizierung neben der ihnen zugeordneten Beeinflussung der Papiereigenschaften auch eine Ablagerung von Störstoffen und Biofilmen verhindern.

2.1.2 Methoden zur Biofilmdetektion

Die messtechnische Erfassung der Biofilmbildung kann mittels verschiedener Methoden erfolgen.⁴⁷⁻⁵⁰ Prinzipiell kann man die Messmethoden in zwei Klassen

unterteilen: Zum Einen die Biofilme zerstörenden Methoden, mit denen man nur die Biofilmmenge nach einer bestimmten Zeit erfasst, und zum Anderen on-line-Messungen, mit denen sich der zeitliche Verlauf der Biofilmbildung verfolgen lässt.

Zu den Biofilm zerstörenden Methoden gehört die älteste Methode, die gravimetrische Bestimmung der Biofilmmasse. Dies erfolgt in großen, aquatischen Systemen häufig mittels sogenannter „Schleimbretter“. Die Schleimbretter – ursprünglich Holzbretter, heute meist Metalltafeln - werden in das zu untersuchende System eingehängt, nach einigen Tagen bis Wochen wieder entfernt und die darauf abgeschiedene Masse gewogen. Diese simple Methode ist bisher die einzige Methode, mit der sich die Biofilmbildung exakt quantifizieren lässt.⁵¹

Eine weitere, nicht zerstörungsfreie Methode zur Beurteilung der Schleimbildung bzw. der biologischen Aktivität im Biofilm ist die Bestimmung der im Biofilm enthaltenen Menge von Adenosintriphosphat (ATP).⁵² ATP kommt fast ausschließlich in lebenden Zellen vor, so dass sich aus der im Biofilm enthaltenen Menge Rückschlüsse auf die Aktivität der Mikroorganismen ziehen lassen.

Bei der zwar weit verbreiteten, aber für die Beurteilung der Biofilmbildung umstrittenen Methode der Keimzahlbestimmung wird die Zahl der Kolonien bildenden Keime im System bestimmt. Da hierbei alle Mikroorganismen erfasst werden, lässt sich mit dieser Methode zwar die mikrobielle Kontamination des Systems bestimmen, nicht aber eine genaue Aussage über die Menge des gebildeten Schleims treffen.³⁷

Zur Beurteilung der Belastung mit Biofilmen bzw. Schleim in industriellen Anlagen wie Papiermaschinen werden oftmals on-line-Methoden gefordert. on-line-Methoden basieren auf der Messung verschiedener, durch Biofilm beeinflussbare physikalische Größen.

Eine Methode ist die Messung des Wärmetransports.⁵³ Biofilme behindern durch ihre geringe Wärmeleitfähigkeit den Wärmetransport durch eine Rohrwandung, so dass sich anhand von Temperaturdifferenzen Rückschlüsse auf die im Rohrrinnen stattfindende Biofilmbildung treffen lassen (Gleichung 1).

$$Q = k \cdot A \cdot t \cdot \Delta T \quad \text{und} \quad \frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \dots + \frac{l_1}{\lambda_1} + \frac{l_2}{\lambda_2} + \dots$$

Gleichung 1: Der Wärmedurchgang⁵⁴

Q = durch die Wand übertragene Wärmemenge

k = Wärmedurchgangskoeffizient

A = Durchgangsfläche

t = Zeit des Durchgangs

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen den Medien vor und hinter der Wand

α_1, α_2 = Wärmeübergangskoeffizienten der Grenzflächen

l_1, l_2 = Wanddicke der einzelnen Schichten

λ_1, λ_2 = Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten d

Eine weitere Methode zur on-line-Detektion von Biofilmen ist die Trübungsmessung.^{49, 55} Hierbei wird die durch den aufwachsenden Biofilm hervorgerufene Abschwächung der Transmission eines Lichtstrahls durch Fenster im zu überwachenden Behälter verfolgt. Bei dieser Methode werden auf gegenüberliegenden Seiten eines Rohres Fenster angebracht, durch die der Lichtstrahl geleitet wird. Dabei wird der Biofilm doppelt detektiert: einmal der Film auf dem Sensorfenster und einmal der Film auf dem Fenster der Lichtquelle. Um Fehler durch Schwankungen in den optischen Eigenschaften des Fluids, z.B. durch leichte Schwankungen der Stoffdichte bei der Papierfabrikation, zu vermeiden, wird meist eine Differenztrübungsmessung durchgeführt. Bei der Differenztrübungsmessung wird in der Nähe der Messstrecke eine weitere Messstrecke in das Rohr eingebaut, wobei bei dieser die Fenster vom Biofilm befreit werden (Abbildung 4). Aus der Differenz der Transmissionen erhält man die Transmission durch den Biofilm.

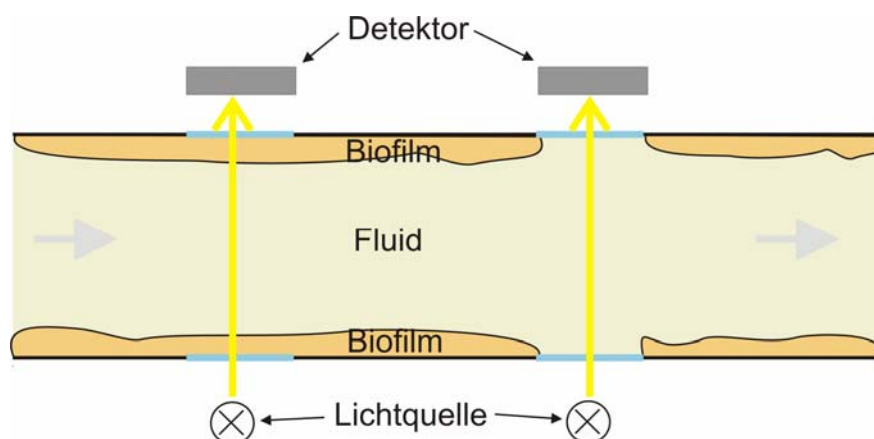


Abbildung 4: Schema der Differenztrübungsmessung (rechts die Vergleichsmessstrecke mit sauber gehaltenen Fenstern)

Auch der Reibungswiderstand bzw. der Druckverlust im durchströmten Rohr kann zur Detektion von Biofilmen herangezogen werden.^{31, 53, 55} Wächst im Inneren eines

durchströmten Rohres ein Biofilm, so verringert sich der offene Rohrdurchmesser, gleichzeitig kann sich durch eine uneinheitliche, zerklüftete Oberfläche des Biofilms auch der Reibungswiderstand erhöhen, was zu einem messbaren Druckverlust im Rohr führt.

Betrachtet man zunächst ein durchströmtes Rohr der Länge l und dem über die gesamte Länge konstanten Durchmesser d , so ist der Druckverlust im Rohr abhängig von mehreren Faktoren (Gleichung 2).^{54, 56, 57} Diese Faktoren sind die Strömungsgeschwindigkeit und die Rohrreibungszahl λ , die sich durch den aufwachsenden Biofilm ändern kann, aber auch die Widerstandsbeiwerte ζ von „Einbauten“, also in den Rohrquerschnitt ragenden Biofilmfetzen.

$$\Delta p = \frac{\lambda \cdot l \cdot \rho \cdot v^2}{2d} + \sum \frac{\zeta \cdot \rho \cdot v^2}{2}$$

Gleichung 2: Der Druckverlust in einem durchströmten Rohr⁵⁷

λ = Rohrreibungszahl

l = Rohrlänge

ρ = Dichte

v = Strömungsgeschwindigkeit

d = offener Rohrdurchmesser

ζ = Widerstandsbeiwert von Einbauten

Hält man den Volumenstrom konstant, so erhöht sich durch die ablagerungsbedingte Verengung des Rohres die Strömungsgeschwindigkeit im Rohr, was wiederum zu einem weiteren Anstieg des Druckverlustes führt. Eine auf diesem Prinzip beruhende Messung ist relativ einfach durchzuführen, so reichen bei geringem Rohrinneindruck Steigrohre als Drucksensor aus (Abbildung 5). Dadurch ist diese Methode sehr einfach und kostengünstig in der Anwendung.

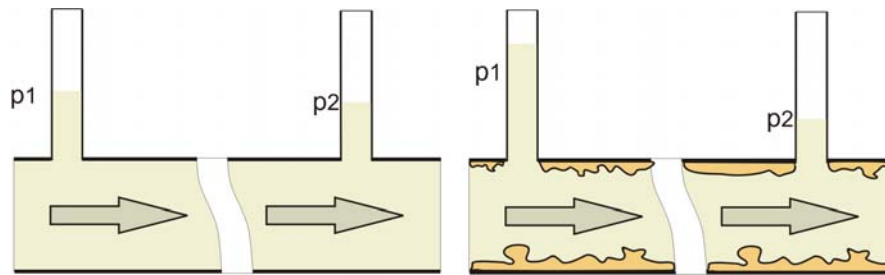


Abbildung 5: Steigerung der Druckdifferenz im durchströmten Rohr

Diese Methode soll zur Beurteilung der Schleimbildung im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen.

Neben den genannten Methoden wurden auch Untersuchungen mittels verschiedener anderer Verfahren wie z.B. Fluoreszenzmarkierung und -analyse oder Impedanzmessungen durchgeführt, die aber bisher wegen hoher Kosten und dem größeren Aufwand kaum praktische Verwendung gefunden haben.^{37, 58, 59}

Einen entscheidenden Nachteil besitzen aber alle hier genannten Methoden: Biofilme werden erst detektiert, wenn sie schon eine gewisse Dicke erreicht haben.

Dünne Biofilme lassen sich aber auch mittels der Quarzmikrowaage on-line detektieren. Mit dieser in Kapitel 2.2 näher beschriebenen Methode lässt sich leicht die Entstehung und Entwicklung eines Biofilms (und anderen dünnen Filmen) von der ersten Adsorption an verfolgen.

2.1.3 Bestimmung der biologischen Aktivität

Für die Bestimmung der Keimbelastung bestehen mehrere Möglichkeiten. Eine gebräuchliche Methode hierfür ist die Auszählung der Kolonien bildenden Keime.³² Hierzu wird eine verdünnte Keimsuspension auf eine Nähragarplatte aufgetragen, unter optimalen Bedingungen bebrütet und die Kolonien gezählt. Nachteil dieser Methode ist, dass der zeitliche Verlauf der Keimentwicklung nicht erfasst wird und es Stunden bis Tage dauert, bis Ergebnisse vorliegen.

Aus diesem Grund werden heute auch optische Methoden zur Untersuchung der Keimentwicklung herangezogen. Gebräuchliche Methoden sind hier die Bestimmung der optischen Dichte einer kontaminierten Nährlösung sowie die Messung der Fluoreszenzintensität fluoreszierender Keime bei entsprechender Anregung. Nach diesen Methoden arbeitet z.B. das Lesegerät Genios Pro der Firma Tecan in Kombination mit einem Mikrotiterplatten – Inkubator. Mit diesen Geräten ist es möglich, bei einer Vielzahl von Proben gleichzeitig den zeitlichen Verlauf der Änderung der Keimzahl zu erfassen.

2.2 Die Quarzmikrowaage

Die Quarzmikrowaage (Quartz Crystal Microbalance, QCM) ist eine Anwendung der piezoelektrischen Eigenschaften von α - Quarzkristallen. Übt man auf bestimmte, gegenüberliegende Quarzkristallflächen einen Druck aus, so lädt sich der Kristall elektrisch auf. Umgekehrt deformiert sich der Kristall, wenn eine Spannung angelegt wird. Durch eine Wechselspannung kann eine Quarzscheibe zum Schwingen angeregt werden, was seit einigen Jahrzehnten in der Elektronik zur Frequenzkontrolle z.B. in Quarzuhren genutzt wird. Da für diese Anwendungen eine geringe Temperaturabhängigkeit erwünscht ist, werden die Quarzscheiben im AT-Schnitt geschnitten, da bei diesen Quarzschnitten die Resonanzfrequenz nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit besitzt. Solche Quarze sind Scherschwingungsresonatoren. Das bedeutet, dass die Quarzoberflächen planparallel zueinander schwingen, die Dicke des Quarzes ändert sich (bei einem ideal geschnittenen AT – Schnitt) praktisch nicht.

Die Bestimmung von Resonanzfrequenz f und Resonanzbreite 2Γ gelingt mit hoher Genauigkeit, eine relative Genauigkeit von bis zu $10^{-7} - 10^{-10}$ ist möglich.⁶⁰

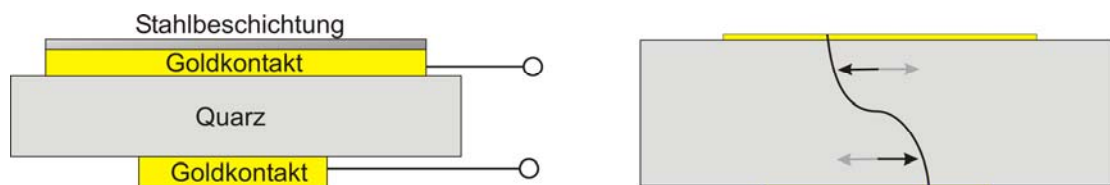


Abbildung 6: Aufbau eines Scherschwingers . Die Pfeile geben die Richtung der Partikelbewegung an

Die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes und die Resonanzen der Obertöne sind abhängig von den mechanischen Eigenschaften des Kristalls. So ist die Resonanzfrequenz eines Dickenschwingers abhängig von seiner Dicke (Gleichung 3).^{61, 62}

$$f_0 = \frac{c_t}{\lambda} = \frac{N_{AT}}{d}$$

Gleichung 3: Zusammenhang von Resonanzfrequenz und Dicke bei einem AT – Quarz

f_0 = Resonanzfrequenz

c_t = Schallgeschwindigkeit (transversal)

λ = Wellenlänge

N_{AT} = Frequenzkonstante [Hz*m]

d = Dicke

Ein Zusammenhang zwischen Dicke, Masse und Resonanzfrequenz lässt sich leicht mit Gleichung 4 und Gleichung 5 erkennen.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d}$$

Gleichung 4:

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A}$$

Gleichung 5:

ρ = Dichte

A = Fläche

m = Masse

Der Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenzen und Masse wurde von Sauerbrey et al.⁶³ in der nach Sauerbrey benannten Gleichung 6 bzw. in der verallgemeinerten Sauerbrey - Gleichung 7 formuliert.

$$\frac{\delta f}{f} = -\frac{2f_0}{Z_q} m_s$$

Gleichung 6: Sauerbrey – Gleichung.

$$\frac{\delta f^*}{f_0} = \frac{\delta f + i\delta\Gamma}{f}$$

Gleichung 7: Verallgemeinerte Sauerbrey – Gleichung

f_0 = Frequenz der Grundschwingung

f = Frequenz

δf = Frequenzänderung

Z_q = Impedanz des Schwingquarzes

m_s = Masse der Schicht

Γ = halbe Resonanzbreite

δf^* = komplexe Frequenzänderung

Die Änderung von Frequenz und Resonanzbreite lässt sich auch auf eine andere Weise beschreiben. Hierzu betrachtet man den Quarz zunächst als akustischen Resonator. Bei einem unbeladenen Quarz wird die Welle an der Quarzoberfläche mit einer Reflexionsamplitude $r = 1$ reflektiert. Bei einem mit einer dünnen Schicht beladenen Quarz wird ein Teil der Wellen an der Grenzfläche von Quarz und Schicht reflektiert und ein anderer Teil in der Schicht. So kommt es durch Überlagerungen mit nicht in den Film eingetretenen Wellen zu einer Phasenverschiebung φ .

$$\frac{\delta f}{f} = \frac{\varphi}{2\pi}$$

Gleichung 8

φ = Phasenverschiebung

Bringt man ein Medium, z.B. eine Flüssigkeit, in Kontakt mit der Quarzoberfläche, so sinkt die Resonanzfrequenz f und die Resonanzbreite Γ nimmt zu (Abbildung 7). In newtonschen Flüssigkeiten ist die Resonanzbreite näherungsweise umgekehrt proportional zu Resonanzfrequenz, also $\Gamma \sim -\Delta f$.⁶⁴

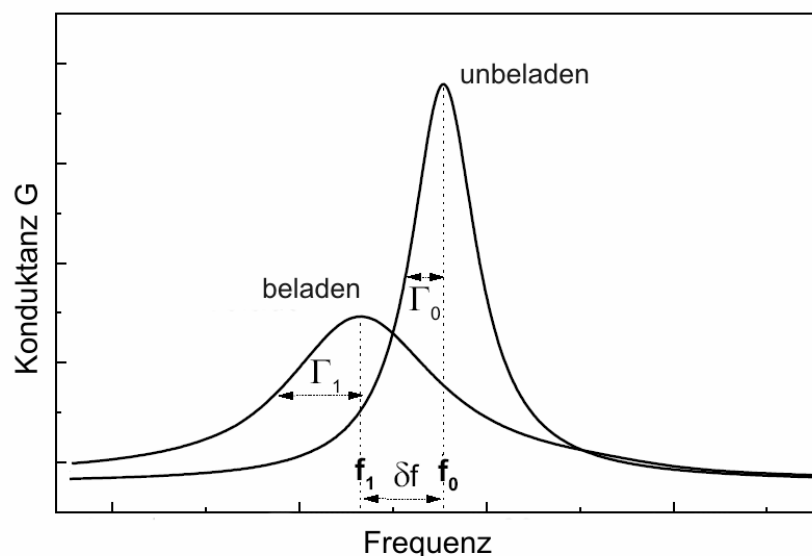


Abbildung 7: Die Resonanzen eines Quarzes beladen und unbeladen.⁶⁰

Durch die hohe Empfindlichkeit und die mögliche Genauigkeit der Frequenzmessung sind so auch geringste Massenänderungen an der Quarzoberfläche, z.B. durch die Adsorption von Stoffen, detektierbar. So sind mit einem AT – Quarz mit einer Grundresonanz von 10 MHz und einer Auflösung von 0.1 Hz Änderungen von $\sim 4 \text{ pg/mm}^2$ detektierbar.⁶¹

Diese Technik kann nicht nur zu Untersuchungen an festen Beschichtungen eingesetzt werden, sondern auch zu Untersuchungen an viskoelastischen Schichten wie Biofilmen und Polymerablagerungen auf der Sensoroberfläche sowie zur Untersuchung von Wechselwirkungen verschiedener Stoffe mit der Oberfläche.⁶⁵⁻⁶⁸ Auch der Einsatz der QCM als Korrosionssensor wurde bereits untersucht.⁶⁹

Gerade die Untersuchung der Ablagerung von Zellen und die Bildung von Biofilmen mittels QCM stand in den letzten Jahren im Mittelpunkt des Interesses einiger Forschungsarbeiten.⁷⁰⁻⁷² Diese Untersuchungen zeigten, dass die QCM eine praktikable Methode zur Untersuchung der Biofilmbildung im Labor ist

Bei der Messung von Polymer- oder Biofilmen ist allerdings zu beachten, dass die aus der Frequenzänderung berechnete Masse nicht der tatsächlichen Masse des abgeschiedenen Stoffs entspricht, da die Frequenz von jeder Masse, die mit dem Quarz oszilliert, beeinflusst wird, also auch von im Polymerfilm eingelagertem Wasser. Die reale, abgeschiedene Masse ist also geringer als die mittels der Sauerbrey – Gleichung berechnete. Gerade bei nicht getrockneten Biofilmen ist die Berechnung der tatsächlich abgeschiedenen Masse durch ihre offene, uneinheitliche Struktur nahezu unmöglich, deshalb wird meist auf die Berechnung verzichtet und nur δf oder $\delta \Gamma$ angegeben. Zum direkten Vergleich der Entwicklung von Biofilmen unter dem Einfluss verschiedener, teils modifizierter Papieradditive scheint die QCM sehr gut geeignet sein.

2.3 Polyelektrolyte und Viskosität

Als Polyelektrolyte werden wasserlösliche Makromoleküle mit ionischen Gruppen bezeichnet. Polyelektrolyte können sowohl anionische Ladungen, wie z.B. bei Polyacrylsäuren, aber auch kationische Ladungen wie z.B. Polyvinylamine (oder teilhydrolysierte Polyvinylformamide), tragen. Die Ladungsdichte eines Polymers kann durch Polyelektrolyttitration (Kapitel 2.3.1) bestimmt werden.

Die im Polymer vorhandene Ladung hat einen starken Einfluss auf die Struktur der Polymere in Lösung. So wird die Knäuelstruktur durch Abstoßung der gleichnamigen

Ladungen aufgeweitet und das Polymer gestreckt. Diese Aufweitung der Knäuelstruktur führt zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität, so dass sich durch Viskositätsuntersuchungen Rückschlüsse auf die Knäuelgröße treffen lassen.⁷³ Als Maß für die Viskosität verwendet man die Grenzviskositätszahl, die die Viskosität einer unendlich verdünnten Polymerlösung beschreibt, in der sich die einzelnen Polymerknäuel gegenseitig nicht beeinflussen.

Aus Messungen mit einem Kapillarviskosimeter erhält man zunächst die relative Viskosität η_r , aus der sich die spezifische Viskosität η_{sp} berechnen lässt (Gleichung 9).

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Gleichung 9: relative, spezifische und reduzierte Viskosität

η_r = relative Viskosität

t = Durchflusszeit der Polymerlösung durch eine Kapillare

t_0 = Durchflusszeit des Lösemittels durch eine Kapillare

η = Viskosität der Polymerlösung

η_0 = Viskosität des Lösemittels

η_{sp} = spezifische Viskosität

η_{red} = reduzierte Viskosität

c = Polymerkonzentration

Trägt man nun die reduzierte Viskosität η_{sp} gegen die Konzentration c auf und extrapoliert auf $c = 0$, so erhält man die Grenzviskositätszahl $[\eta]$. Der Zusammenhang von Viskosität, Knäuelform und molarer Masse lässt sich mit der Mark-Houwink-Gleichung beschreiben (Gleichung 10).

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

Gleichung 10: Mark-Houwink-Gleichung

K, α = Konstanten

M = molare Masse

Hierbei sind K und α empirisch ermittelte Konstanten, die von der Gestalt der Polymerknäuel und deren Wechselwirkungen mit dem Lösemittel abhängig sind.

2.3.1 Polyelektrolyttitration

Eine gute Methode, Ladungen auf der Oberfläche von Teilchen oder Polyelektrolyten zu detektieren, ist die Polyelektrolyttitration. Diese Methode beruht auf der Bildung von Simplexen beim Zusammengeben zweier entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte. Diese stabilen Simplexe besitzen eine hydrophobe Oberfläche und fallen aus der wässrigen Lösung aus. Diese Hydrophobierung kommt zum Einen durch einen nahezu vollständigen Ladungsausgleich und zum Anderen durch die von der Simplexbildung erzwungenen Konformationsänderung – alle Ladungen befinden sich im Inneren des Simplexes.^{74, 75}

Oft für die Polyelektrolyttitration herangezogene Polyelektrolyte sind poly-Diallyldimethylammoniumchlorid (p-DADMAC) zur Bestimmung anionischer Ladungen und Kaliumpolyvinylsulfat (KPVS) sowie das stabilere Natriumpolyethylensulfonat (Na-PES) zur Bestimmung kationischer Ladungen.

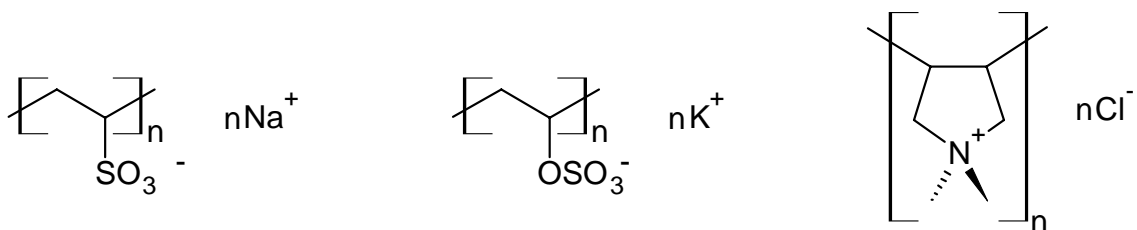


Abbildung 8: Na-PES, KPVS und p-DADMAC

Zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes bedient man sich des Effektes, dass sich die kleineren Gegenionen in einer oszillierenden Strömung schneller bewegen als die großen Polyionen und somit eine Ladungstrennung bewirkt wird. Die so messbare Wechsellspannung bewegt sich im μV -Bereich und steigt mit der Konzentration der Polyionen.

Technisch bewegt sich ein Kolben in einem Zylinder und erzeugt so bei jedem Hub eine entgegengesetzte Strömung im Spalt zwischen Kolben und Zylinder, die entstehende Wechsellspannung wird über zwei Elektroden am Zylinder abgegriffen. Nach diesem Prinzip arbeitet z.B. der Partikel Charge Detektor 03 (PCD 03) der Firma Müttek (Abbildung 9).

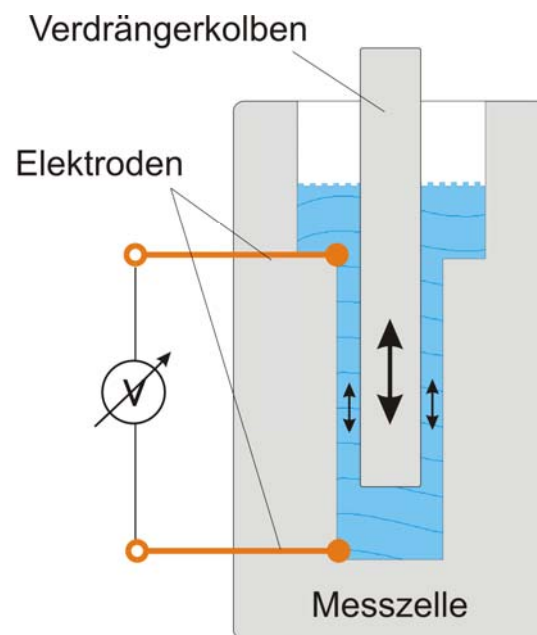


Abbildung 9: Schema des Partikel Charge Detektors

2.4 Adsorption

Unter Adsorption versteht man die Belegung einer Festkörperoberfläche durch Moleküle. Die adsorbierten Moleküle werden durch schwache Adhäsionskräfte an der Oberfläche gehalten.^{76, 77} Man unterscheidet grundlegend zwischen zwei Arten der Adsorption, der Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption werden die adsorbierten Moleküle nur durch schwache Wechselwirkungen wie Van–der–Waals-Kräfte, Dipol–Dipol–Wechselwirkungen oder auch Wasserstoffbrückenbindungen an der Festkörperoberfläche gehalten. Hierbei wird die Oberfläche zunächst mit einer Monolage bedeckt, allerdings können auch Multilagen ausgebildet werden, wenn die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Moleküllagen groß genug sind. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche kann also sein theoretisches Maximum von 1 überschreiten (Abbildung 10).

Bei der Physisorption aus einer Lösung hängt der Bedeckungsgrad nicht nur bei geringem Angebot an Adsorbat stark von der Konzentration ab.

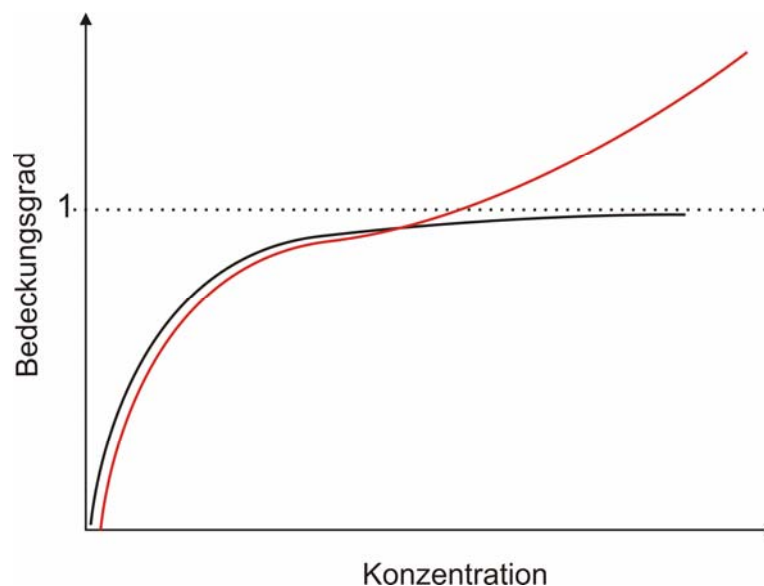


Abbildung 10: Adsorptionsisotherme bei Chemisorption (schwarz) und Physisorption (rot)

Bei der Chemisorption werden im Gegensatz zur Physisorption echte chemische Bindungen zur Oberfläche ausgebildet. Dadurch bedingt treten nur chemisorbierte Monolagen auf, keine Multilagen. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche kann also den Wert 1 bei einer reinen Chemisorption nicht überschreiten.

Betrachtet man statt kleiner Moleküle Makromoleküle, so stellt man fest, dass diesen Stoffe noch einige weitere Varianten der Adsorption offen stehen. Bei Polymeren muss die Anordnung auf der Oberfläche berücksichtigt werden. Adsorbieren Polymere an der Oberfläche, so besitzen sie zunächst noch ihre Knäuelstruktur und

bilden dadurch „loops“ und „tails“ auf der Oberfläche. Im Laufe der Zeit lagert sich das Knäuel um, es werden verstärkt „trains“ gebildet (Abbildung 11).

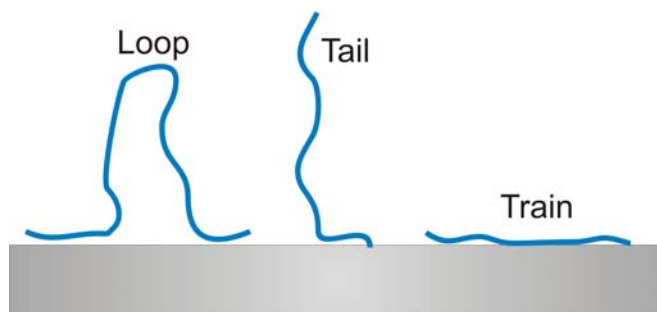


Abbildung 11: Möglichkeiten der Kettenkonformation von adsorbierten Polymeren

Betrachtet man die Adsorption eines kationischen Polyvinylamins auf einer Eisen- oder Stahloberfläche, so stellt man fest, dass dieses Polymer kaum Möglichkeiten besitzt, eine chemische Bindung zu der Oberfläche einzugehen. Das Molekül wird höchstwahrscheinlich nur physisorbiert.

2.4.1 Ankergruppen für Metalloberflächen

Um die Adhäsion von physisorbierten Stoffen an Oberflächen zu erhöhen, kann man reaktive Gruppen ins Molekül einbringen, die entweder stärkere, elektrische Wechselwirkungen mit der Oberfläche ausbilden können oder sogar mit der Oberfläche reagieren, also chemisorbieren.

Reaktive Gruppen, die durch eine chemische Reaktion oder elektrostatische Kräfte besonders fest an Metalloberflächen haften, wurden bereits vielfältig untersucht und finden teilweise auch industrielle Anwendung.

Von Spencer et al. wurde die Adsorption von Alkylphosphorsäureestern bzw. deren Ammoniumsalzen aus wässriger Lösung an verschiedenen Metalloxidoberflächen wie Tantaloxid (Ta_2O_5) und Nioboxid (Nb_2O_5), aber auch an eloxiertem Aluminium untersucht.⁷⁸ So bildete das Ammoniumsalz des Dodecylphosphats auf den Metalloxiden eine durch das organische Rückgrat hydrophobe, fest gebundene, also nicht mit Wasser abspülbare Monolage („self assembled monolayer“). Durch Variationen im Alkylrückgrat war es möglich, die Eigenschaften dieser Schicht zu verändern – Hydroxygruppen brachten z.B. eine deutliche Hydrophilierung.

Auch bei verschiedenen Alkylphosphonsäuren und Diphosphonsäuren wurde die Bildung von „self assembled monolayers“ sowie von durch Metallkationen verbrückte Multilagen bei Diphosphonsäuren auf Metalloberflächen beobachtet.⁷⁹⁻⁸²

Reven et al. untersuchten die Bindung der self-assembled monolayers von Alkylphosphonsäuren auf verschiedenen Metalloxiden.⁸³ Sie stellten bei IR – spektroskopischen Untersuchungen fest, dass die typischen P=O – und P-O-H – Banden zu höheren Wellenzahlen verschoben und verbreitert waren. Sie schlossen daraus, dass das Phosphonat als dreizähniger Ligand wirkt. Die Untersuchungen mittels Festkörper - ^{31}P -NMR führten sie zu dem Schluss, dass esterähnliche Bindungen vorliegen.

Diese Untersuchungen lassen sich durchaus auch auf die Adsorption an Metallen im wässrigen Milieu übertragen, da die meisten Metalle unter diesen Bedingungen eine mehr oder weniger ausgeprägte Oxidschicht ausbilden.

Nicht nur Phosphon- und Phosphorsäuregruppen können die Haftung von Beschichtungen auf Metallen bzw. Metalloxiden verbessern, auch andere, sauerstoffhaltige reaktive Gruppen wie Carboxylate ($-\text{COOH}$), Phenole und Sulfonsäuren ($-\text{SO}_3\text{R}_2$) können zur Erhöhung der Adhäsion herangezogen werden. – NH_2 .^{24, 25, 26, 84} Eine technische Anwendung finden z. B. Carboxylgruppen in Lacken für Metalloberflächen.

Neben den sauerstoffhaltigen Gruppen eignen sich aber auch andere reaktive, elektronenreiche Gruppen wie Thiole, Thiophene und Aminogruppen dazu, fest haftende Beschichtungen auf verschiedenen Metalloberflächen zu bilden.²³

Tabelle 1: Übersicht über einige mögliche Ankergruppen⁸⁴⁻⁸⁶

Substanz	reaktive Gruppe
Alkylphosphorsäureester	P-OH
Phosphonsäuren, -ester	P-OH
Carbonsäuren	COOH
Phenole	OH
Sulfonate	SO_3R_2
Silane	Si-OH
Titanate	Ti-O-R
Zirkonate	Zr-O-R
Thioverbindungen	SH, S-R
Amine	NH_2

Die Verwendung von Phosphorsäureestergruppen in Epoxidharzen zur Beschichtung von Blechen zur Herstellung von Dosen brachte eine deutliche Verbesserung der Haftung der Beschichtung auf Metalloberflächen.^{27, 28}

Eine weitere Anwendung ist der Korrosionsschutz: Für die Ausbildung einer korrosionshemmenden Beschichtung aus wässriger Lösung erwiesen sich verschiedene Phosphonsäuren mit einer C-Kette als Rückgrat als geeignet. Diese eignen sich auch zur korrosionshemmenden Beschichtung von Aluminium, Magnesium, Zink und weiteren Metallen und Legierungen aus wässriger Lösung.^{29, 87} Durch die hohe Affinität zu Metall- und Metalloxidoberflächen erschienen Alkylphosphonsäuren als sehr gut geeignet, um eine biozide Polymerschicht auch in wässriger Lösung bei leichter Scherbelastung fest auf der Oberfläche zu halten. Für die Untersuchung solcher Systeme ist es günstig, dass sich die Phosphonsäure mittels ³¹P-NMR Spektroskopie gut im Polymer detektieren lässt.

2.5 Zetapotential

Durch das Zeta – Potential lassen sich die elektrostatischen Eigenschaften eines Teilchens in einer Elektrolytlösung beschreiben.⁸⁸

Betrachtet man ein negativ geladenes Teilchen in einer Elektrolytlösung, so hat dieses Teilchen an seiner Oberfläche ein negatives Grundpotential, das Nernst – Potential. Dieses Potential lässt sich nicht direkt messen, da sich direkt an der Phasengrenze eine mono- oder bimolekulare Schicht aus Gegenionen, in diesem Fall Kationen, anlagert. Diese Schicht wird als Stern – Schicht bezeichnet, das an der Schichtgrenzende herrschende Potential Stern – Potential. Auch das Stern - Potential lässt sich nicht direkt messen. Auf die Stern – Schicht folgt eine diffuse Schicht aus überwiegend positiv geladenen Ionen, die durch das elektrische Feld des Teilchens so fest gehalten wird, dass sie bei einer Bewegung des geladenen Teilchens mitgeschleppt wird. Das Potential an der Scherfläche zwischen dieser Schicht und der Flüssigkeit, das Zetapotential, lässt sich durch elektrokinetische Messungen direkt bestimmen. Das Zeta – Potential ist also das elektrisch wirksame Potential eines geladenen Teilchens in Lösung. Allerdings lässt sich der Abstand der Scherfläche zur Teilchenoberfläche nicht bestimmen.

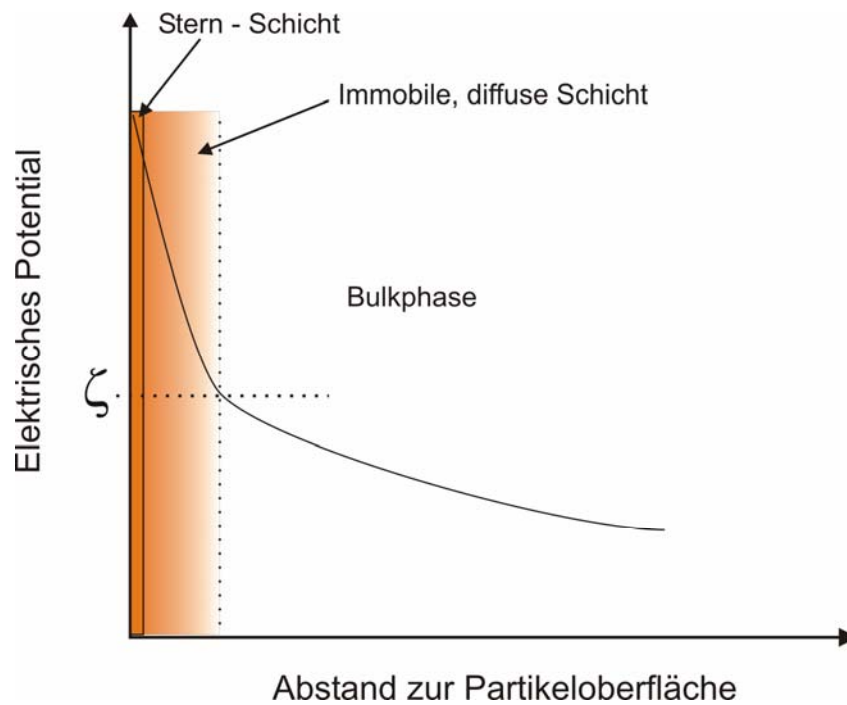


Abbildung 12: Der Verlauf des elektrischen Potentials in Abhängigkeit zur Entfernung von der Partikeloberfläche

Bei der Papierherstellung dient das Zeta – Potential zur Beurteilung der Dosierung von Retentionsmitteln. Als optimal für die Retention von Füllstoffen wird ein Potential von etwa 0 angesehen. Sehr hohe negative oder positive Zetapotentiale können zur Abstoßung von Faser- und Füllstoffteilchen führen, was eine Verschlechterung der Füllstoffretention bewirkt.

2.6 Papierherstellung und Papiereigenschaften

Papier besteht aus einem Faservlies von Zellstofffasern, meist mit eingelagerten Füllstoffen sowie chemischen, überwiegend polymeren Hilfsmitteln. Der Zusammenhalt der Zellstofffasern kommt hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zustande.

Zellstofffasern, der Hauptbestandteil von Papier, bestehen aus Cellulose, daneben sind noch Polyosen und Lignin enthalten. Die mechanischen Eigenschaften von Zellstoffen sind von verschiedenen Faktoren abhängig. Die wichtigsten Faktoren sind hierbei neben dem Aufbau des pflanzlichen Rohstoffs die Art des Aufschlussverfahrens sowie die Art und Intensität der Bleiche. Aufschluss und Bleiche sind auch überwiegend für die negative Ladung der Faseroberfläche verantwortlich, da hierbei -COOH – bzw. beim Sulfitaufschluss auch Sulfonsäuregruppen gebildet werden können.

In der europäischen Papierindustrie werden hauptsächlich langfaserige Zellstoffe aus Nadelhölzern eingesetzt.⁸⁹

Die Füllstoffe besitzen mehrere Aufgaben: Sie sollen den Raum zwischen den Fasern ausfüllen, um die Oberfläche zu glätten und so die Bedruckbarkeit der Papiere zu verbessern. Auch die Opazität und Weiße des Blattes werden durch Füllstoffe verbessert. Zusätzlich senken sie die Kosten für das Papier – Füllstoffe sind billiger als Fasern und Papier wird nach Gewicht gehandelt. Als Füllstoffe kommen hauptsächlich weiße, anorganische Feststoffe zum Einsatz. Die wichtigsten Füllstoffe sind Calciumcarbonat (gemahlen oder gefällt), Kaolin und Talkum – über 95% des weltweiten Füllstoffverbrauchs entfallen auf die genannten Stoffe.⁹⁰

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der am meisten verbreitete Füllstoff, CaCO_3 , verwendet.

Füllstoffe werden bei der Blattbildung mechanisch durch Filtrationseffekte und über eine Fixierung durch Polymere an der Faser im Faservlies gehalten. Neben den genannten, positiven Effekten der Füllstoffe muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass Füllstoffteilchen zu einer Verringerung der Festigkeit des Papiers führen können: die Füllstoffteilchen legen sich zwischen die Fasern und beeinträchtigen so die Faser–Faser-Wechselwirkungen.⁹¹

2.6.1 Retention

Die Blattbildung bei der Papierherstellung ist ein klassischer Filtrationsprozess. Auf dem Papiermaschinensieb bildet sich zunächst ein Vlies aus Zellstofffasern, das dann weitere Fasern, Fein- und Füllstoffe zurückhält. Vom Sieb selbst werden Füllstoffteilchen aufgrund ihrer geringen Größe nicht zurückgehalten. Da das Vlies mit zunehmender Dicke Füllstoffe besser zurückhalten kann, ist die Verteilung des Füllstoffs im Blatt nicht gleichmäßig. So findet man auf der Siebseite weniger, auf Oberseite dagegen mehr Füll- und Feinstoffe.

Bei der Blattbildung geht unter normalen Umständen ein Teil der Füll- und Feinstoffe mit dem Siebwasser verloren bzw. wird mit diesem in die Stoffaufbereitung zurückgeführt. Als Maß für die im Faservlies zurückgehaltenen Füllstoffe verwendet man die Retention, wobei eine Retention von 100% einem vollständigen Verbleib der eingesetzten Füllstoffe im Faservlies entspricht.

In der Praxis wird das Siebwasser mit darin dispergierten Füllstoffen wieder dem Produktionskreislauf zugeführt, so dass diese Füllstoffe wieder am Blattbildungsprozess beteiligt sind. In diesem Fall spricht man im Gegensatz zur One – Pass – Retention, bei der die Blattbildung mit Frischwasser erfolgt, von der Over – All – Retention.

Heutzutage werden häufig polymere Hilfsmittel eingesetzt, um die Retention der Füllstoffe durch die Ausbildung von Faser – Füllstoffflocken im Blatt zu erhöhen.

Je nach Mechanismus der Flockenbildung unterscheidet man die Flockung durch Ladungsneutralisation, Flockung durch Brückenbildung, Komplexflockung, Mosaikflockung sowie Flockung durch hydrophobe Wechselwirkungen.

Bei der Flockung durch Ladungsneutralisation wird die meist negative Ladung von Faser- und Füllstoffteilchen durch kationische Polyionen ausgeglichen. Dadurch werden die elektrischen Wechselwirkungen, die durch die jeweilige negative Oberflächenladung zu einer Abstoßung zwischen den Teilchen führen, aufgehoben. Der Zusammenhalt der Flocke wird dabei durch einen Kapillareffekt bei geringen Teilchenabständen sowie durch temporäre Dichtefluktuationen erreicht.

Soll eine Flockenbildung nach diesem Mechanismus erfolgen, so muss das Retentionsmittel relativ genau dosiert werden, da eine Überdosierung zu einer Umladung der Teilchen und damit zu einer Redispergierung führt.

Nach diesem Mechanismus wirken hauptsächlich kleine, hochgeladene kationische Polymere.

Bei großen, nur schwach kationisch geladenen Polymeren kommt dagegen eine Flockung durch Brückenbildung zustande. Die Polymere lagern sich zunächst hauptsächlich in Form von „loops“ und „tails“ an die Faseroberfläche an, über die Fasern und Füllstoffe miteinander verbunden werden können. Allerdings können sich die an der Oberfläche adsorbierten Polymere noch umlagern und sich als „train“ flach auf die Oberfläche legen, so dass sie nicht mehr für eine Flockenbildung zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund ist beim Einsatz von Polymeren, die nach dem Brückenbildungsmechanismus wirken, der richtige Zeitpunkt der Dosierung sehr wichtig.

Die Umorientierung der Polymere lässt sich aber durch den Einsatz von kleineren Polyionen verringern bzw. verhindern. Die kleineren Polymere blockieren Teile der Faseroberfläche, so dass sich die langkettigeren Polymere nicht mehr flach auf die Oberfläche legen können. Hierbei spricht man von einem site-blocking-Mechanismus.

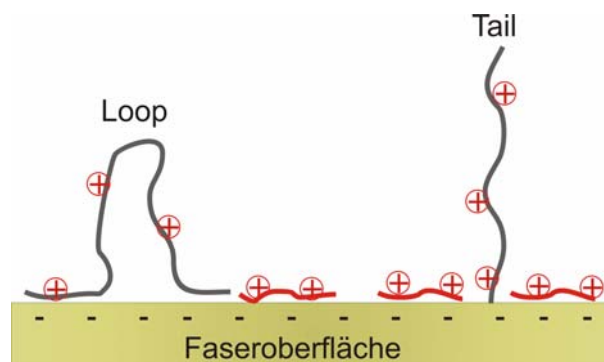


Abbildung 13: Site – blocking - Effekt durch kleinere Polymere (rot)

Die so genannte Komplexflockung erfolgt in zwei Schritten: Zuerst werden anionische Fasern und Füllstoffe durch Zugabe eines hochgeladenen, niedrig molekularen kationischen Polymers ausgeflockt. Im zweiten Schritt werden nun die teilweise kationischen Flocken durch Scherung fragmentiert und ein anionisches Polymer zugegeben. Durch das anionische Polymer werden aus den Flockenfragmenten durch Verbrückung kationischer Bereiche neue Flocken gebildet.

Die Mosaikflockung beruht auf einer partiellen Umladung der Partikeloberflächen, wodurch sich die Fasern so ausrichten, dass sich entgegengesetzte Ladungen möglichst nahe kommen. Eine Flockenbildung nach dem Mosaik – Mechanismus findet man häufig beim Einsatz von hochgeladenen, niedrigmolekularen Polykationen.

Bei der Flockung durch einen nicht-ionischen Mechanismus bzw. durch hydrophobe Wechselwirkungen werden wasserlösliche bzw. dispergierbare Polymere mit teilweise hydrophoben Eigenschaften eingesetzt. Die hydrophilen Bereiche des Polymers können mit der Füllstoff- und Faseroberfläche wechselwirken, die Bildung der Flocken erfolgt durch Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Bereichen. Hierbei wird der Effekt genutzt, dass hydrophobe Stoffe im wässrigen Milieu Agglomerate bilden.

2.6.2 Formation

Durch die Flockenbildung in der Fasersuspension kommt es bei der Blattbildung zu einer Schwankung der spezifischen Masse, ausgedrückt durch das „Flächengewicht“ innerhalb eines Blattes. Dies lässt sich oft gut bei minderwertigen Papieren beobachten. Hält man diese gegen das Licht, so erkennt man eine wolkenähnliche Struktur. Die „Formation“ bzw. der Formationsindex beschreibt die Gleichmäßigkeit des Papierblattes, wobei ein Formationsindex nahe Null einer guten Formation entspricht.

Da sich eine schlechte Formation bedingt durch eine Kerbwirkung der Flocken negativ auf die Papierfestigkeit und durch die Wolkigkeit des Blattes negativ auf das Druckbild auswirkt, strebt man bei Papieren, die eine hohe Festigkeit besitzen sollen, und bei grafischen Papieren einen möglichst geringen Formationsindex an.

Der Formationsindex lässt sich über die Intensitäten von durch das Blatt transmittiertem Licht in Flächenelementen einer Probenfläche durch eine Korrelationsanalyse (co – occurrence Matrix) bestimmen.⁹²

$$FI = V_k \cdot \sqrt{cor}$$

Gleichung 11: *Formationsindex*

FI = Formationsindex

Vk = Variationskoeffizient

cor = Cor – Wert aus der co – occurrence Matrix

2.6.3 Opazität

Papiere sind zu einem gewissen Grad lichtdurchlässig (opak). Dies ist meistens unerwünscht, gerade bei beidseitig bedruckten Papieren strebt man eine möglichst geringe Lichtdurchlässigkeit an, um zu vermeiden, dass der Druck auf der Rückseite

durchscheint. Als Maß für die Lichtdurchlässigkeit wird die Opazität verwendet. Die Opazität O ist definiert als Quotient aus dem Reflexionsfaktor R_0 eines Probenblattes vor schwarzem Hintergrund durch den Eigenreflexionsfaktor R_∞ des Papiers bei unendlicher Schichtdicke (Gleichung 12).⁹³ Die Angabe der Opazität erfolgt in Prozent.

$$O = \frac{R_0}{R_\infty} \cdot 100\%$$

Gleichung 12: Opazität

O = Opazität

R_0 = Reflexionsfaktor eines Probenblattes

R_∞ = Reflexionsfaktor eines unendlich dicken Blattstapels

Durch den Einsatz von Füllstoffen lässt sich die Opazität stark beeinflussen, was vor allem an der Lichtstreuung an den Füllstoffpartikeln selbst liegt, aber auch an einer Änderung der Blattstruktur durch die Füllstoffe.

2.6.4 Mechanische Eigenschaften

Mechanische Stabilität während der Herstellung und im späteren Gebrauch ist bei allen Papiersorten, angefangen von Tissue über grafische Papiere bis hin zu Verpackungs- und Dekorpapieren, von grundlegender Bedeutung.

Die mechanische Festigkeit von Papieren hängt in erster Linie von den Faser–Faser-Interaktionen durch Wasserstoffbrücken ab. Erhöht man den Abstand der Fasern zueinander, was z.B. durch den Einsatz von Füllstoffen geschehen kann, wird die Faser–Faser-Bindung schlechter, die Festigkeit des Papiers nimmt ab. Art und Menge der im Papiervlies vorhandenen Füllstoffe, aber auch polymere Additive können so die Festigkeit der Papierbahn beeinflussen.

Die wichtigsten mechanischen Kenngrößen sind die Reißlänge, der Berstdruck und die Bruchdehnung.

Durch den Berstdruck wird die Festigkeit eines Papiers gegenüber einer flächigen Belastung ausgedrückt. Eine besondere Bedeutung besitzt der Berstdruck bei Verpackungspapieren: Das Papier muss der Gewichtskraft der darin verpackten Ware standhalten.

Die Bruchdehnung beschreibt die Längenänderung eines Papierstreifens beim Bruch. Schon vor dem Bruch des Papiers verschieben sich die Zellstofffasern gegeneinander, so dass sich das Papier längt, bis der Faserzusammenhalt schließlich aufbricht.

Die Reißlänge, die in dieser Arbeit als Maß für die mechanische Festigkeit herangezogen wurde, ist definiert als die Mindestlänge eines Papierstreifens konstanter Breite und Dicke, der an einem Ende aufgehängt reißen würde. Die Reißlänge wird nach Gleichung 13 aus der Bruchkraft bestimmt.⁹⁴

$$RL = \frac{10^3 \cdot F_B}{m_a \cdot b \cdot g}$$

Gleichung 13: *Reißlänge*

RL = Reißlänge [km]

F_B = Bruchkraft

m_a = Flächengewicht des Papiers [g/m²]

b = Breite des Papierstreifens [mm]

g = Erdbeschleunigung [m/s²]

2.6.5 Rohdichte

Die Rohdichte lässt sich aus dem Flächengewicht und der Dicke des Papiers berechnen und bezieht sich auf das poröse Medium.

Aus der Rohdichte lässt sich auf den Einfluss verschiedener Stoffe auf die Dichte des Fasernetzwerkes schließen. Zellstofffasern und Füllstoffpartikel besitzen eine konstante Dichte, Änderungen in der Rohdichte können bei gleichem Füllstoffgehalt nur durch eine Änderung der Faseranordnung im Papier bewirkt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Schleimbildung von *Pseudomonas fluorescens*

In der Papierindustrie werden als Schleimbildner häufig Vertreter von *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Aerobacter*, *Acetobacter* und andere gefunden.⁴² Zur Untersuchung der Schleimbildung im Labor wurde ein Vertreter der *Pseudomonas*, der Keim *Pseudomonas fluorescens* ausgewählt. Dieser Keim ist ein als Biofilme bildender, wenig pathogener, unproblematisch zu kultivierender Keim bekannt. Der Keim gehört der Risikogruppe 1 an, was bedeutet, dass dieser Keim als Krankheitserreger für gesunde Menschen keine Rolle spielt.⁹⁵

Auf mit *P. fluorescens* geimpften Standard 1 Nähragarplatten bildeten sich bei etwa 35°C innerhalb weniger Stunden mit bloßem Auge erkennbare, stark schleimige Kolonien (Abbildung 14).

Der Keim *P. fluorescens* wurde daraufhin zunächst in der in Kapitel 3.3 beschriebenen Nährlösung 2 kultiviert. Um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten und Sauerstoff zuzuführen, wurde Luft durch die Nährlösung geleitet.

Bei den gegebenen Bedingungen bildeten sich innerhalb weniger Stunden bis Tage deutliche, mit bloßem Auge gut erkennbare Biofilme an der Gefäßwand.

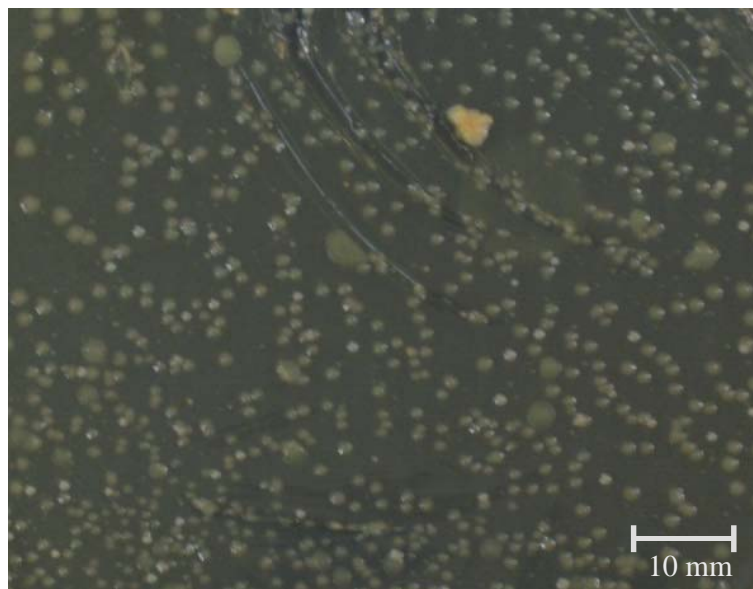


Abbildung 14: Kulturen von *Pseudomonas fluorescens* auf einer Standard 1 Nähragarplatte, Entwicklungszeit 24 Stunden

Der Keim war also zur Untersuchung neuer Schleimverhinderungsmethoden gut geeignet.

3.2 Untersuchung einer Schleimprobe aus einer Papierfabrik

In einer in der Siebpartie einer zu 100% Altpapier verarbeitenden Papiermaschine entnommenen Schleimprobe wurden verschiedene Mikroorganismen gefunden. Durch Kultivierung einer Probe konnten 4 Bakterienstämme isoliert werden. Unter den isolierten Kulturen befanden sich 2 gram - negative und 2 gram – positive Kulturen. Die beiden einander sehr ähnlichen, wenn nicht sogar identischen gram – positiven Kulturen zeigen zudem noch eine Sporenbildung, so dass es sich um Bazillen handeln könnte (Abbildung 15).

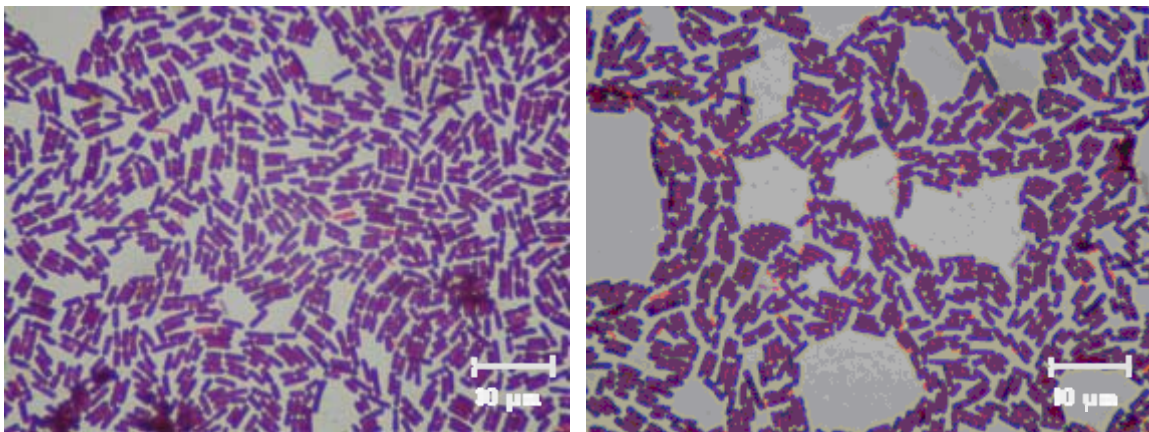


Abbildung 15: Mikroskopische Aufnahmen der beiden gram – positiven Keime. Die beiden Kulturen ähneln sich sehr stark bzw. sind sogar identisch.

Die beiden gram – positiven Keime zeigen keine Schleimbildung, sie tragen vermutlich nicht aktiv zur Biofilmbildung bei.

Bei den beiden sehr ähnlichen oder sogar identischen gram – negativen Keimen handelt es sich um stäbchenförmige Keime, vermutlich um *Pseudomonas* oder *Aeromonas*, obligat aerobe Mikroorganismen (Abbildung 16).

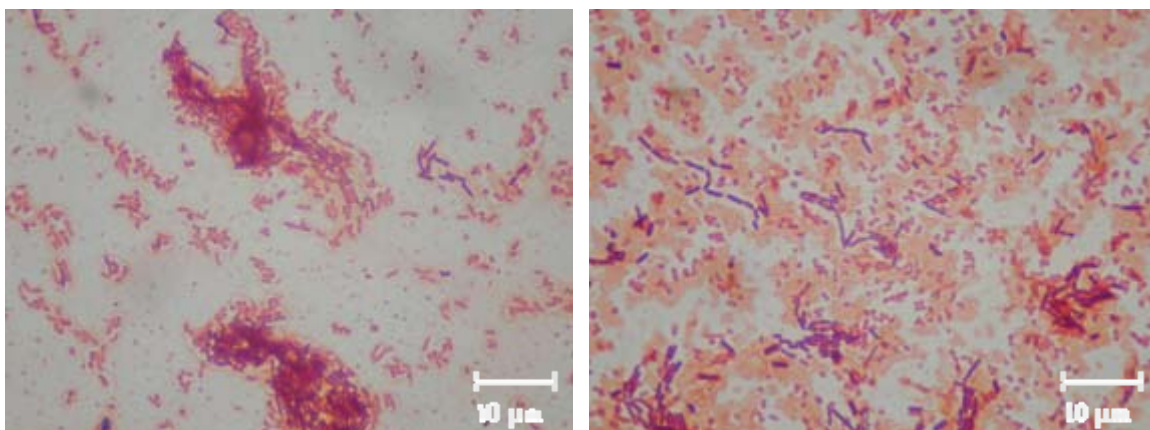


Abbildung 16: Mikroskopische Aufnahmen der beiden gram –negativen Keime. Die beiden Kulturen ähneln sich sehr stark bzw. sind sogar identisch. Die heller gefärbten Bereiche sind EPS

Diese Keime bildeten deutliche Schleimhöfe, die nach der Gramfärbung schwach rosa gefärbt sind (Abbildung 16).

Auch diese Mischkultur wurde zunächst in der in Kapitel 3.3 beschriebenen Nährlösung 2 kultiviert. Bei Versuchsbedingungen bildeten sich innerhalb weniger Stunden bis Tage deutliche, mit bloßem Auge gut erkennbare Biofilme an der Gefäßwand. Bei Unterbrechung der Luftzufuhr kippte das System ins Anaerobe um, verfärbte sich dunkel und begann faulig zu riechen. Bei der Mischkultur muss also wie auch bei *P. fluorescens* auf eine gute Belüftung des Systems geachtet werden.

3.3 Auswahl der Nährlösung

Die Nährlösung sollte möglichst Bestandteile enthalten, wie sie sich auch in den Betriebswässern von Papiermaschinen wiederfinden lassen, also Cellulosefragmente, Lignin- und Hemicellulosenreste sowie verschiedene Salze und Additivreste.

Anstelle der Cellulosefragmente wurde Glucose verwendet. Die Zusammensetzung der Nährlösung bestand zunächst in Anlehnung an die Literatur aus Glucose, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Spurenelementen sowie einem Phosphatpuffer aus KH_2PO_4 und K_2HPO_4 . Das C:N:P – Verhältnis von 100:20:1 erschien gut geeignet für die Kultivierung von *Pseudomonas* und ähnlichen Keimen.^{31, 34, 35, 96} Versuche mit *P. fluorescens* und der Mischkultur bestätigten dies, in mit Nährlösung gefüllten Behältern bildeten sich wenige Stunden bis Tage nach dem Impfen mit den entsprechenden Keimen sichtbare Biofilme an der Gefäßwand.

Diese Nährlösung führte allerdings durch den hohen Gehalt an mehrfach geladenen Anionen dazu, dass zugegebene Polyelektrolyte (hochkationische Polyvinylamine) sofort aus der Lösung ausgefällt wurden. Handversuche mit verschiedenen Salzlösungen zeigten, dass für die Fällung der Polyvinylamine SO_4^{2-} - und vor allem PO_4^{3-} - Ionen verantwortlich sind, nicht aber einwertige Ionen wie Cl^- . Bei einer Erhöhung der Leitfähigkeit der 0.03%igen Polyelektrolytlösungen mit NaCl auf 10 mS wurde noch keine Trübung der Lösung beobachtet. Dagegen führte schon eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf 0.8 mS mit Na_2SO_4 oder K_2HPO_3 zu einer raschen Eintrübung der Polymerlösung.

Aus diesem Grund musste die Menge der Sulfat- und Phosphationen im Nährmedium verringert werden. Dies wurde durch einen völligen Verzicht auf den

Phosphatpuffer und den Ersatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durch Hefeextrakt als Stickstoffquelle erreicht.^{44, 97} Auch in dieser Nährlösung bildeten sowohl *P. fluorescens* als auch die Mischkultur nach kurzer Zeit Biofilme bzw. Schleim.

3.4 Konstruktion einer Simulationsanlage für die Biofilmbildung

Bei der Entwicklung einer Simulationsanlage für Biofilmbildung sollten verschieden durchströmte Bereiche einer Papiermaschine berücksichtigt werden. Dies sind zum einen schwach durchströmte Bereiche wie Maschinenbütten oder Tanks, zum anderen stark durchströmte Bereiche wie Rohrleitungen.

Die durchströmten Bereiche werden durch einen Kreislauf mit unterschiedlichen Strömungsverhältnissen simuliert. Die Strömungsverhältnisse wurden im Kreislauf durch den Einsatz von Rohren mit verschiedenen Durchmessern angepasst. Der schwach durchströmte Bereich besteht aus einem Acrylglasrohr mit einem Durchmesser von 76 mm mit eingehängtem Schleimbrett aus Edelstahl. Die Strömung von 1,5 cm/s ist mit einer Reynoldszahl von $\text{Re} = 1500$ laminar. Die messtechnische Erfassung in diesem schwach durchströmten Bereich kann durch Auswiegen des gebildeten Schleims und durch eine visuelle Bewertung der Schleimbildung nach „Schulnoten“ von 1 – 6 erfolgen. Bei der visuellen Bewertung steht 1 für keinen bis sehr wenig Belag, 6 für einen dicken, dichten Bewuchs.

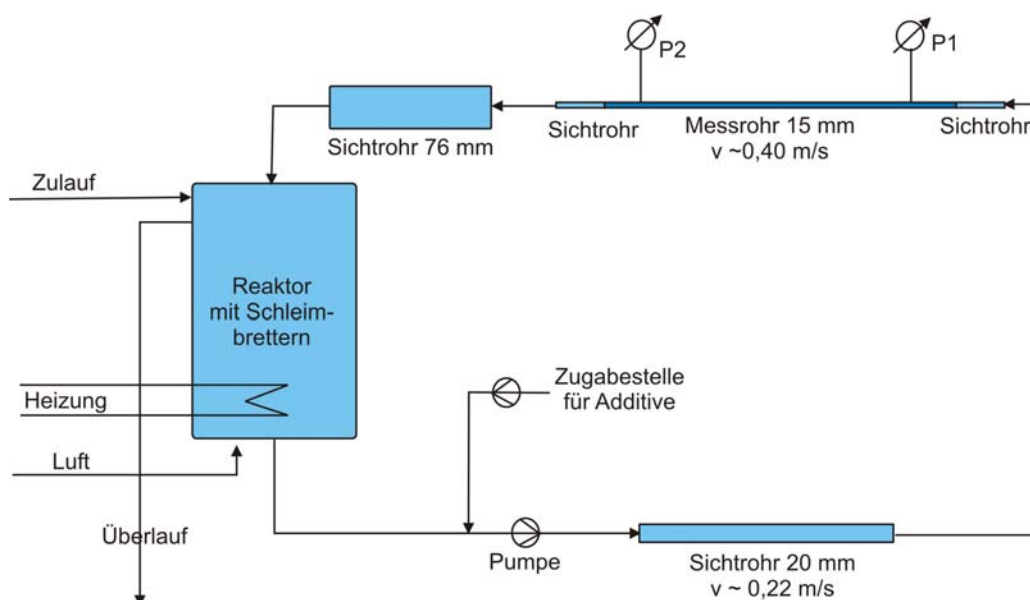


Abbildung 17: Schema der Simulationsanlage

Bei der visuellen Bewertung wird die „optische Dichte“ des Schleims beurteilt: je undurchsichtiger die Schleimschicht ist, desto höher die „Note“ (Abbildung 18). Die Schleimbildung im Bereich mit starker Strömung wird über den Druckverlust in einem durchströmten Edelstahlrohr sowie durch Sichtfenster aus Acrylglas on-line verfolgt.



Abbildung 18: Visuelle Beurteilung mit Schulnoten der Schleimbildung im Sichtrohr vor einem schwarzen Hintergrund. Links 1, rechts 6

Normale Eisenrohre für Wasserleitungen stellten sich aufgrund der starken Korrosion im Rohrrinnern als ungeeignet heraus. Anfangs wurden Edelstahlrohre mit einem Innendurchmesser von 20 mm verwendet, die Länge der Messstrecke für den Druckverlust betrug 2 m. Die Strömung in diesem Bereich ist mit 0.22 m/s und einer Reynoldszahl von $Re \sim 5700$ turbulent, allerdings war der Druckverlust durch Biofilmbildung im Rohr gering. Aus diesem Grund wurden die 20 mm dicken Rohre gegen dünnere Rohrleitungen mit nur 15 mm Innendurchmesser ausgetauscht. Auch die Messstrecke wurde auf 2,5 m verlängert. Die Strömung in diesem Bereich ist mit 0.38 m/s und einer Reynoldszahl von $Re \sim 7600$ ebenfalls turbulent. Bei diesen Strömungsbedingungen wurde durch die Entwicklung eines Biofilms im Rohr ein deutlicher Druckverlust von mehreren mm Wassersäule innerhalb von Stunden bis Tagen hervorgerufen.

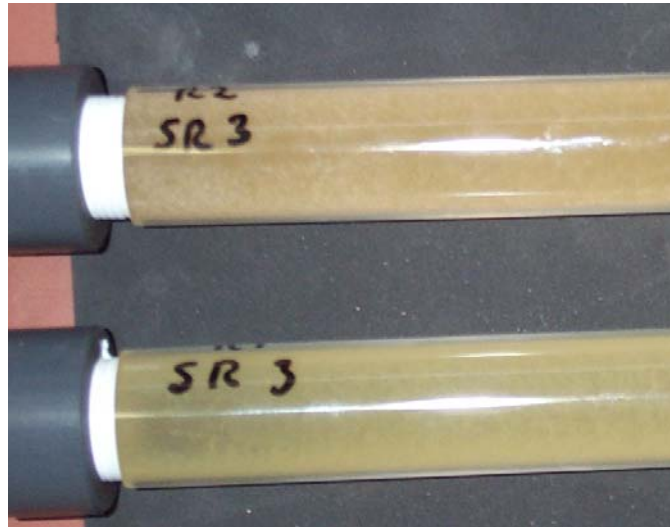


Abbildung 19: die 20 mm Sichtrohre nach einer Woche Betrieb. Die Rohrwand ist dick mit einem hellbraunen Biofilm bedeckt.

Diese sehr einfache, aber effektive Methode der Detektion von Ablagerungen in Rohrleitungen bzw. der Veränderung der Oberfläche durch Ablagerungen lässt sich am besten bei turbulent durchströmten Rohrleitungen anwenden. Der durch Reibungsverluste an der Rohrwand hervorgerufene Druckverlust ist bei laminarer Strömung proportional zur Strömungsgeschwindigkeit, bei turbulenten Strömungsverhältnissen proportional zum Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit.⁵⁷ Bei turbulent durchströmten Rohren bewirkt die durch die Verringerung des Rohrquerschnitts durch Biofilme hervorgerufene Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit einen größeren Druckverlust als in laminar durchströmten Rohren.

Zusätzlich zu den 15 mm dünnen Rohren wurden noch kurze Acrylglasrohre mit 20 mm Durchmesser als Sichtrohre in den Kreislauf eingebaut (Abbildung 19).

On – line Messungen mittels der Quarzkristall Mikrowaage (Quartz Crystal Microbalance, QCM) waren an der Simulationsanlage nicht möglich. Ein hoher Feststoffgehalt (z. B. durch die Strömung abgetragene Biofilmfetzen) in der Nährlösung bzw. ein Anheften oder Abtragen dieser Feststoffteilchen an der Sensoroberfläche führte zu hohen Frequenzsprüngen. Aus diesem Grund wurde ein separater, im nächsten Kapitel beschriebener Biofilmreaktor für QCM – Messungen konstruiert.

Die Additivzugabe erfolgt zur besseren Durchmischung direkt vor der Kreislaufpumpe mittels einer regelbaren HPLC – Pumpe.

Es wurden zwei parallele, temperierbare, 30 L fassende Simulationsanlagen gebaut, wovon bei jeder Messung einer als Referenzanlage ohne Additivdosierung betrieben wurde. So können falsche Schlussfolgerungen über die Wirksamkeit der untersuchten Additive aufgrund von unterschiedlichen Aktivitäten der Impfkulturen bzw. unterschiedlicher Keimzahlen beim Impfen vermieden werden. Die Druckdifferenz wird als relative Druckdifferenz aufgetragen. Hierbei wird die maximal erreichte Druckdifferenz des Referenzreaktors als 100% gesetzt.

Erste Untersuchungen zeigten, dass die Entwicklung in beiden Biofilmreaktoren bei gleichen Bedingungen (Temperatur, Nährstoffe, Strömung, Keime) nahezu identisch verlaufen (Abbildung 20).

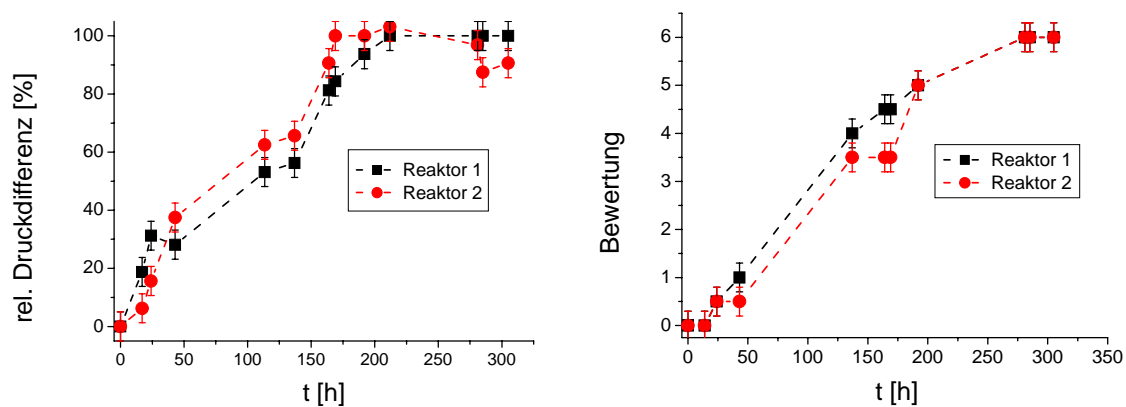


Abbildung 20: Vergleich beider Biofilmreaktoren – links die Druckdifferenz (entsprechend dem Dickenwachstum), rechts die visuelle Bewertung (entsprechend dem Massenwachstum). Die Fehlerbalken geben den geschätzten Mess- und Ablesefehler an.

Versuche zeigten, dass visuelle Bewertung und Differenzdruckmessung zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen (Abbildung 20, Abbildung 21). Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, wird in Abbildung 21 die relative Bewertung neben der relativen Druckdifferenz angegeben. Bei der relativen visuellen Bewertung entsprechen 100% der Note „6“, bei der Differenzdruckmethode wird die maximale Druckdifferenz im Referenzreaktor als 100% gesetzt. Auch sind die Unterschiede in der Biofilmentwicklung zwischen den unterschiedlich durchströmten Bereichen nur sehr gering. Lediglich die Festigkeit des in den stark durchströmten Bereichen gebildeten Schleims erscheint subjektiv höher als im schwach durchströmten Bereich. Zudem bildet sich im laminar durchströmten Teil zunächst etwas mehr

Schleim, die Schleimbildung gegen Ende des Versuchs dagegen ist weniger intensiv als im turbulenten Bereich.

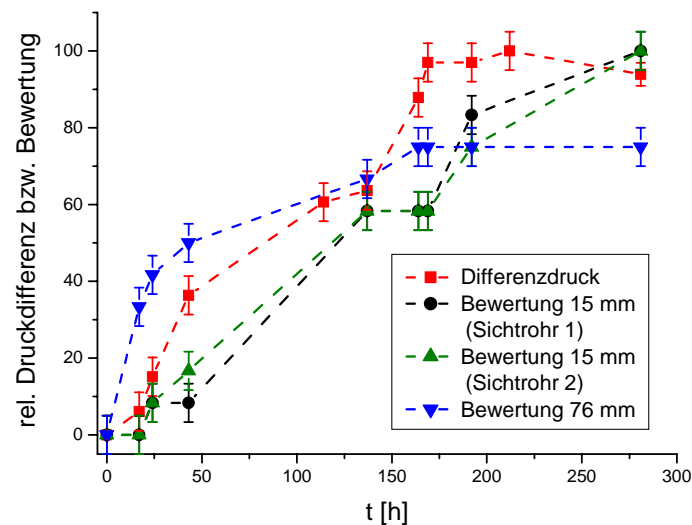


Abbildung 21: Vergleich von Differenzdruck und visueller Bewertung. Die Strömung in den 15 mm Rohren ist turbulent, im 76 mm Rohr laminar. Die Fehlerbalken geben den geschätzten Mess- und Ablesefehler an.

Zur Vermeidung von Fehlern durch die subjektive Bewertung der Biofilm- bzw. Schleimbildung wird zur Beurteilung der Schleimbildung die Druckdifferenz herangezogen.

Die neu konstruierte Simulationsanlage eignet sich also zur Simulierung der Schleimbildung in Papiermaschinen und deren messtechnischen Erfassung. Allerdings lässt sich der entstandene Biofilm erst detektieren, wenn eine Dicke von wenigen Zehntel Millimetern erreicht ist. Der Beginn der Biofilmentwicklung lässt sich weder über die Differenzdruckmethode noch über die visuelle Bewertung messtechnisch erfassen.

3.5 Konstruktion des QCM Messsystems

Da die QCM – Methode (Quartz Crystal Microbalance) zur messtechnischen Erfassung der Biofilmbildung im Biofilmreaktor wegen der dort herrschenden Bedingungen nicht geeignet ist, musste eine Anlage zur Kultivierung von Biofilmen mit einer QCM – Durchflussszelle konstruiert und gebaut werden.

Um für Messungen mit QCM geeignet zu sein, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- keine oder nur sehr wenige Feststoffe bzw. frei flotierende Biofilmfetzen
- gleichmäßige Strömung
- konstante Temperatur

Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurde eine temperierbare Messzelle konstruiert, die mit sehr geringen, gleichmäßigen Strömungen betrieben werden kann. Eine geringe Strömung ist notwendig, um zu vermeiden, dass Biofilmfetzen abgetragen werden und frei in der Nährlösung flotieren.

In der Durchflussmesszelle aus Edelstahl und Acrylglas wurde zunächst die Nährlösung senkrecht zum stahlbeschichteten Quarzsensord in der Mitte des Sensors eingeleitet, so dass ein divergentes Strömungsprofil entsteht. In der Messzelle herrschten überwiegend nicht turbulente Strömungsverhältnisse. Die Strömung ist mit maximal 1cm/s nur sehr schwach, so dass wenig Gefahr besteht, dass Teile des gebildeten Biofilms abreißen und die Messung stören.

Um eine möglichst gleichmäßige Strömung zu gewährleisten und um die Pumpimpulse der Peristaltikpumpe vom Quarzsensord fernzuhalten, wurde ein Pufferbehälter zwischen Pumpe und Messzelle geschaltet.

In Abbildung 22 ist das Schema des Biofilmreaktors für QCM – Untersuchungen gezeigt.

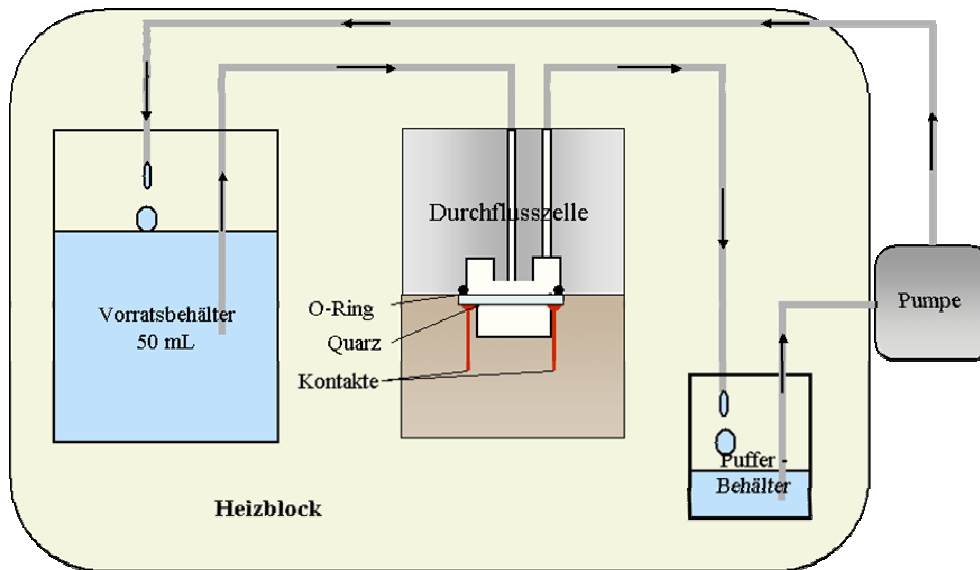


Abbildung 22: Der Versuchsaufbau für QCM Messungen mit separatem Vorratsbehälter

Probleme bereiteten anfangs unerklärliche Frequenz- und Halbwertsbreitensprünge von mehreren hundert Hz. Durch den stufenweisen Anstieg von Resonanzfrequenz- Δf bzw. Halbwertsbreiten – Änderung $\Delta\Gamma$ (rote Pfeile in Abbildung 23, $\Delta\Gamma$ wird im Diagramm als HBHW Shift bezeichnet) lässt sich erkennen, dass sich hier ungleichmäßig etwas an der Quarzoberfläche angelagert hat und spontan wieder abgelöst wurde (blauer Pfeil in Abbildung 23). Da die Anlagerung mit einer Verringerung von $\Delta\Gamma$ und einer Erhöhung von Δf verbunden ist, muss die angelagerte Substanz eine deutlich geringere Dichte besitzen als die eingesetzte, wässrige Flüssigkeit.

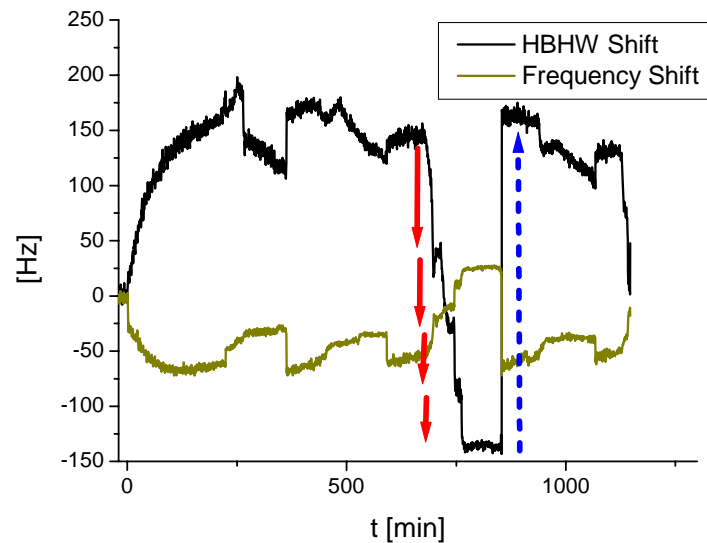


Abbildung 23: Frequenzsprünge bei einer Adsorptionsmessung

Dies spricht für die Anlagerung von Gasbläschen an der Sensoroberfläche. Versuche mit entgasten Flüssigkeiten bestätigten diese Vermutung, hier waren keine solchen Sprünge von Δf bzw. der HBHW zu beobachten.

In Abbildung 24 ist der stufenweise Aufbau einer Gasblase (rote Pfeile in Abbildung 23) und das anschließende Ablösen des Gasbläschens (blauer Pfeil in Abbildung 23) skizziert. Durch den engen Spalt kann eine Gasblase sowohl die Sensoroberfläche als auch die gegenüberliegende Wand der Durchflusszelle berühren und sich so „verkeilen“. Weitere, kleine Gasbläschen können sich mit der anheftenden Blase vereinigen und so eine größere Gasblase bilden. Wird die Blase zu groß, löst sie sich ab und wird aus der Zelle ausgetragen.

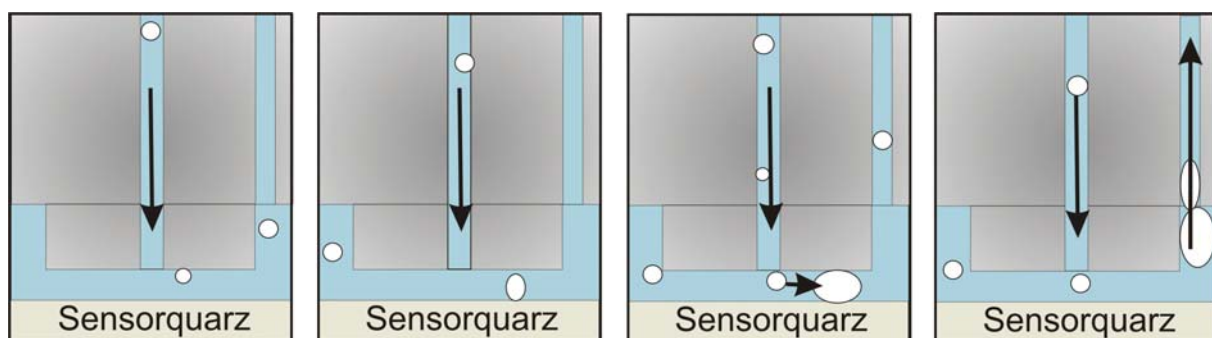


Abbildung 24: Anlagerung von Gasbläschen an die Sensoroberfläche

Zur Vermeidung solcher Gasbläschen kann man die Flüssigkeit vor dem Versuch entgasen. Da in der Versuchsanlage Biofilme von obligat aeroben Mikroorganismen produziert werden sollten, musste eine andere Möglichkeit zur Vermeidung der

Gasbläschen gefunden werden, da beim Entgasen auch der benötigte Sauerstoff entfernt wird.

Die Möglichkeit, eine Anlagerung der Gasbläschen durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu verhindern, schied aus, da bei einer stärkeren Strömung wieder die Gefahr besteht, dass Biofilmfetzen abgerissen werden und dadurch Frequenzsprünge auftreten.

Letztendlich brachten Veränderungen an der Konstruktion der Durchflussszelle die Lösung: Der Spalt zwischen Messzelle und Quarzoberfläche wurde vergrößert, die Nährlösung mittels einer Kapillare 0.5 mm über der Quarzoberfläche zu- und am oberen Ende der Durchflussszelle abgeführt (Abbildung 25).

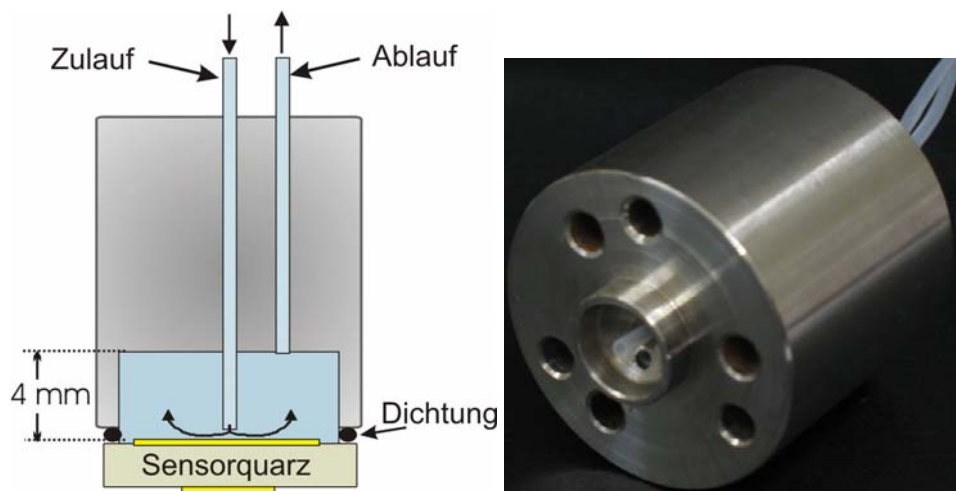


Abbildung 25: links: Schema der neuen, verbesserten Durchflussszelle. rechts: Das Oberteil der Messzelle

Ein Nachteil dieser Lösung ist, dass nun keine rechnerisch leicht erfassbare Strömung an der Quarzoberfläche anliegt.

Versuche mit Nährlösung und Biofilmbildnern zeigen, dass sich diese Kombination von Messzelle, Nährlösung und Bakterienstamm hervorragend dazu eignet, im Labor die Biofilmbildung zu untersuchen.

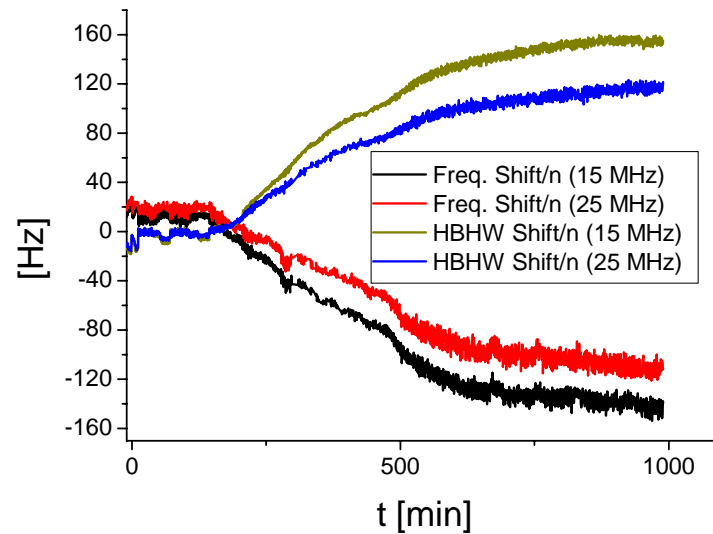


Abbildung 26: Änderung von Peakbreite ($\Delta\Gamma$, im Diagramm als HBHW bezeichnet) und Frequenz bei Aufwachsen eines Biofilms von *P. Fluorescens* auf die Sensoroberfläche

Abbildung 26 zeigt die Entwicklung eines Biofilms von *P. Fluorescens* über einen Zeitraum von etwa 16,5 Stunden. Im Diagramm dargestellt sind jeweils die Frequenzverschiebung $\Delta f/n$ und die Änderung der Halbwertsbreite Γ der Resonanzpeaks der Obertöne bei 15 und 25 MHz. In einer mikroskopischen Aufnahme (Abbildung 27) der Ablagerungen ist zu erkennen, dass die Anlagerung auf der Oberfläche nicht homogen, sondern ungleichmäßig verteilt verläuft. Deutlich zu erkennen sind die mit blau angefärbten Bakterien und Biofilm bedeckten Bereiche, dazwischen die hellen, nicht bedeckten Bereiche des stahlbeschichteten Sensors.

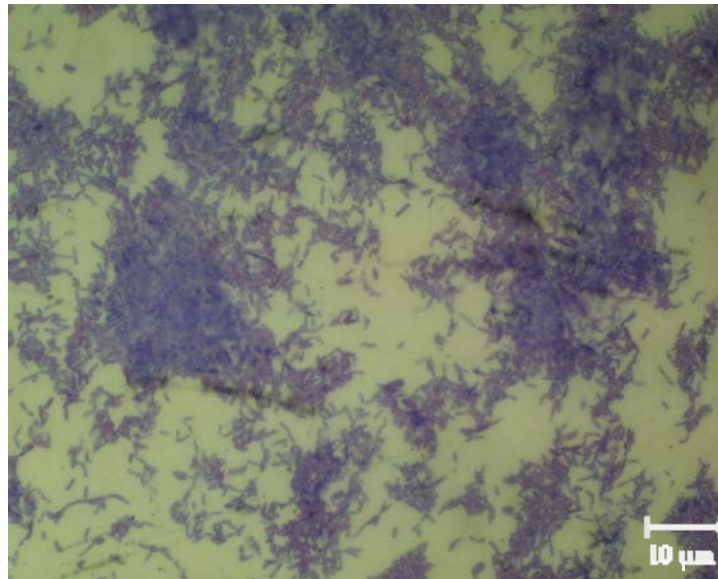


Abbildung 27: Die Sensoroberfläche nach 16,5 h unter 1000 – facher Vergrößerung.
Angefärbt mit Kristallviolett

Die mit weniger als 24 Stunden kurze Entwicklungszeit des Biofilms und die mikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 27) lassen darauf schließen, dass sich der Biofilm noch in seiner Entwicklungsphase befindet. In Abbildung 26 dagegen zeigen $\Delta f/n$ und Γ einen Verlauf, der an eine Sättigungskurve erinnert. Einen solchen Kurvenverlauf würde man bei Erreichen der Plateauphase erwarten, nicht aber in der Entwicklungsphase. Die Erklärung hierfür liegt wahrscheinlich in den viskosen Eigenschaften des Biofilms.

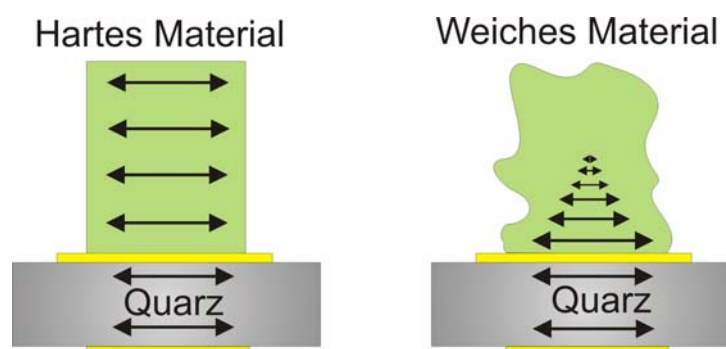


Abbildung 28: Schwingungsverhalten von verschieden beladenen Quarzen: Links eine harte Schicht, rechts eine weiche, viskose Ablagerung (z.B. Biofilm). Die Pfeile geben die Teilchenbewegung bei der Schwingung an.

Wird der Quarz mit einer harten Schicht beladen, z.B. durch Aufdampfen eines Metalls, so wird die Schwingung des Quarzes nahezu verlustfrei auf die Schicht übertragen. Der Quarz erfährt in erster Näherung nur eine Masseänderung, die sich

auf die Resonanzfrequenz auswirkt. Mittels der Sauerbrey – Gleichung (Gleichung 6) lässt sich so leicht die abgeschiedene Masse bestimmen. Wird der Quarz dagegen mit einer elastischen oder viskosen Schicht, wie z.B. einem Biofilm beladen, so schwingt nur ein Teil der Schicht mit. Je weiter man sich von der Quarzoberfläche entfernt, desto geringer ist die Bewegung der Teilchen in der Schicht. Der Quarz „sieht“ also nicht die gesamte Masse, sondern nur einen Teil davon. Die Form der Abklingkurve, nach der die Schwingungsamplitude mit der Entfernung von der Quarzoberfläche abnimmt, hängt von den elasto-viskosen Eigenschaften der Ablagerungsschicht ab. Dies bedeutet, dass sich mit der QCM nur das Wachstum relativ dünner Biofilme detektieren lässt. Wachsen dagegen Filme über eine bestimmte Dicke hinaus, so wird die weitere Dickenzunahme nicht mehr detektiert. Überträgt man dies auf die Entwicklung von Biofilmen, so ergibt sich, dass die QCM Methode zur Detektion des Biofilmwachstums nur in der Konditionierungs- und Entwicklungsphase aufgrund der hohen Empfindlichkeit sehr gut geeignet ist. Allerdings ist aufgrund der viskosen Natur der Biofilme diese Methode ungeeignet zur Untersuchung von dickeren Filmen in der Wachstums- oder gar Plateauphase. Aus diesem Grund wurde die Versuchsdauer bei den QCM – Versuchen auf maximal einen Tag beschränkt. In Abbildung 29 sind die Einsatzbereiche der verschiedenen Methoden gezeigt.

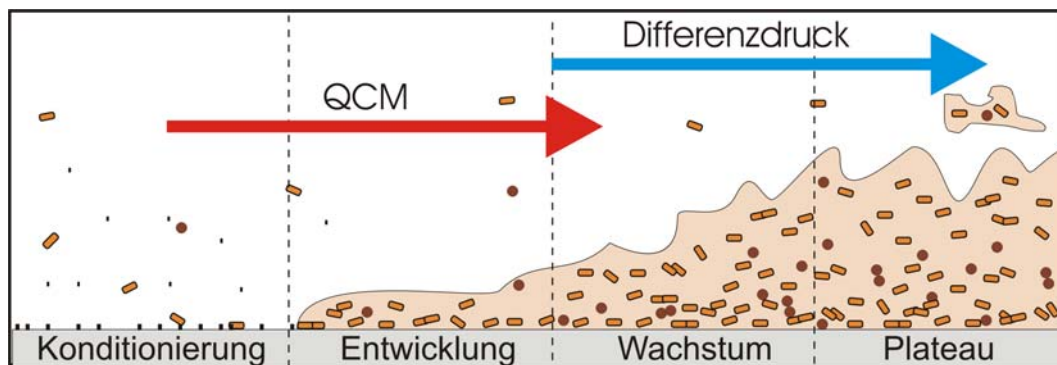


Abbildung 29: Die Einsatzbereiche von QCM und Differenzdruckmethode

Um zu überprüfen, ob die Änderung der Halbwertsbreite Γ im vorgesehenen Versuchszeitraum mit der biologischen Entwicklung korreliert, wurde die Entwicklung des Keims *P. fluorescens* sowohl in der QCM – Durchflusszelle (Abbildung 30) als auch im Multiwellplatten-Lesegerät / Inkubator (Abbildung 31) untersucht.

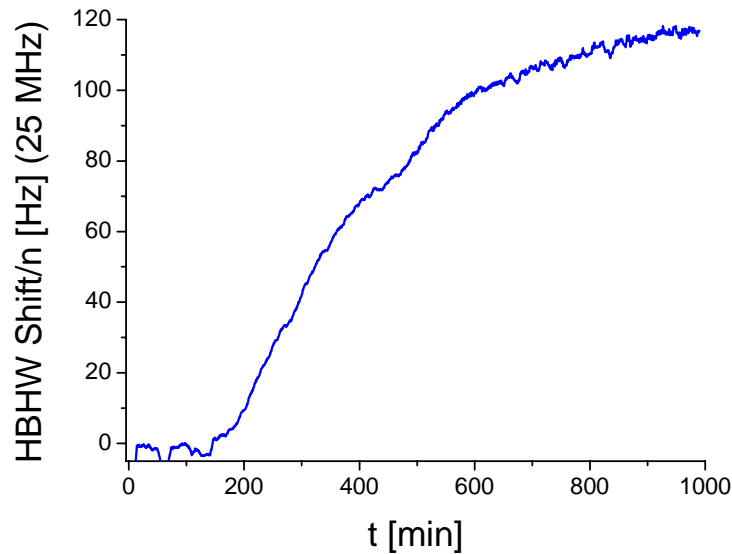


Abbildung 30: Entwicklung eines Biofilms von *P. Fluoreszens*

Der Vergleich zeigt bei beiden Versuchen eine starke Verbreiterung von Γ bzw. einen starken Anstieg der Fluoreszenzintensität (angegeben als relative Fluoreszenzeinheit, RFU), der etwa 200 min nach der Inkubation beginnt.

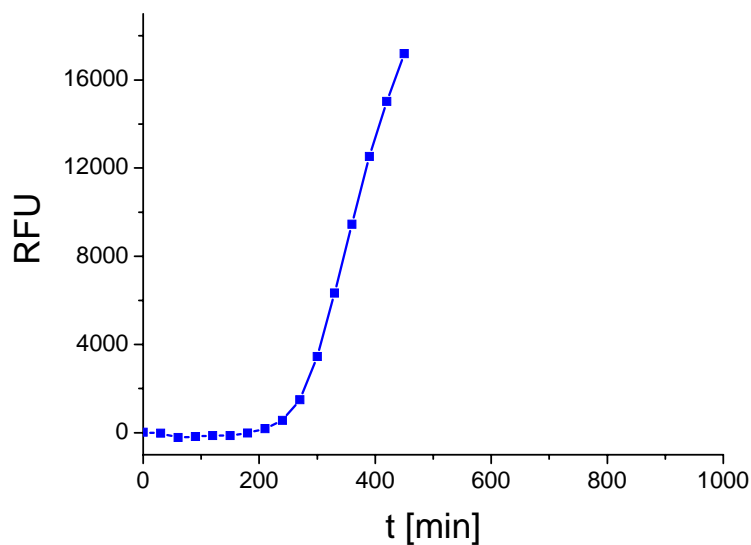


Abbildung 31: Entwicklung von *P. Fluoreszens* im Multiwellplatten Inkubator

Leider überschritt bei $t \sim 450$ min die Fluoreszenzintensität den Messbereich des Detektors, so dass ein direkter Vergleich nur bis $t = 450$ min möglich ist. Trotzdem lässt sich die Aussage machen, dass über den untersuchten Zeitraum die Änderung von Γ das biologische Wachstum widerspiegelt.

3.6 Synthese der verwendeten Phosphonsäuren

3.6.1 3-Brompropanphosphonsäure

Die Synthese der 3-Brompropanphosphonsäure gelang über eine Arbusow – Reaktion mit anschließender Hydrolyse mit HBr in Anlehnung an die Literatur⁹⁸ aus Triethylphosphit und 1,3-Dibrompropan in guten Ausbeuten von 70% bei hoher Reinheit. Um die Bildung des disubstituierten Produkts zu verhindern, musste das Dibromalkan in großem Überschuss eingesetzt werden.

Das Produkt wurde NMR - spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (D_2O) δ (ppm): 3.45 (t, 2 H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 2.05 (m, 2 H, CH_2), 1.8 (m, 2 H, CH_2).

^{13}C -NMR (D_2O) δ (ppm): 35.7, 27.2, 26.1 (CH_2)

^{31}P -NMR (D_2O) δ (ppm): 29.78

Zusätzlich zur protonierten Form wurden NMR - Experimente mit dem Phosphonat-anion durchgeführt. Hierzu wurde die schwach saure Lösung in D_2O mit etwas getrocknetem K_2CO_3 auf einen pH-Wert von 9 - 10 gebracht. Das Phosphorsignal verschob sich von $\delta = 29.78$ ppm bei der freien Säure auf $\delta = 46.4$ ppm beim Phosphonation.



Abbildung 32: 3-Brompropanphosphonsäure und 3-Brompropanphosphonat

3.6.2 10-Bromdecanphosphonsäure

Die Synthese der 10-Bromdecanphosphonsäure gelang ebenfalls über eine Arbusow-Reaktion mit anschließender Hydrolyse des 10-Bromdecanphosphonsäure-esters mit HBr aus Triethylphosphit und 1,10-Dibromdecan in Ausbeuten von 40% bei hoher Reinheit. Um die Bildung des disubstituierten Produkts zu verhindern, musste das Dibromalkan in großem Überschuss eingesetzt werden.

Das Produkt wurde NMR - spektroskopisch charakterisiert:

^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 10.19 (s, 2 H, O-H), 3.43 (t, 2 H, CH_2Br), 1.31 – 1.9 (m, 18 H, CH_2)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 34.36, 33.21, 30.82, 29.73, 29.62, 29.38, 29.11, 28.55 (CH_2)

^{31}P -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 35.97

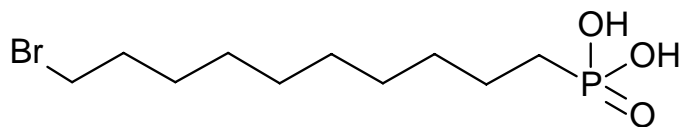


Abbildung 33: 10-Bromdecanphosphonsäure

3.6.3 Adsorption der Phosphonsäuren

Die QCM – Messungen zeigten, dass sich die beiden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Phosphonsäuren aus Wasser an Stahloberflächen anlagern (Abbildung 34).

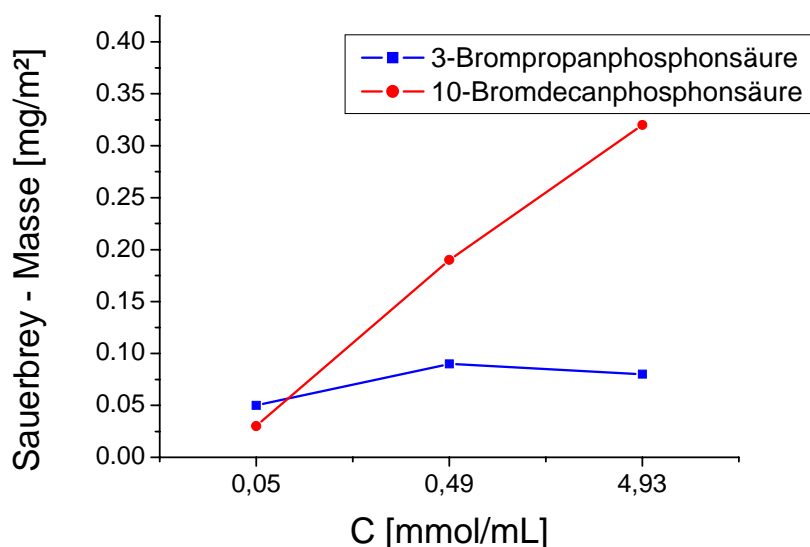


Abbildung 34: Adsorption von Bromalkylphosphonsäuren an Stahl

Die größte adsorbierte Masse ließ sich bei der 10-Bromdecanphosphonsäure feststellen. Durch den hydrophoben Rest dieser Phosphonsäure wird die Ablagerung auf einer Oberfläche aus wässriger Lösung gegenüber der Solvation begünstigt. Zudem besitzt die 10-Bromdecanphosphonsäure eine tensidische Struktur, was die Ausbildung einer Doppelschicht begünstigt (Abbildung 35).

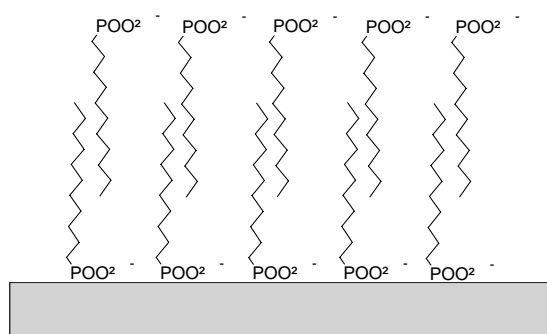


Abbildung 35: Mögliche Ausbildung einer Doppelschicht auf einer Oberfläche durch 10-Bromdecanphosphonsäure

Beide Phosphonsäuren scheinen sich durch ihre Adsorptionsneigung als „Anker“ für Polymere auf Stahloberflächen zu eignen.

Wegen der besseren Wasserlöslichkeit wurde trotz der geringeren Adsorptionsneigung die 3-Brompropanphosphonsäure als Ankergruppe für die weiteren Versuche ausgewählt.

3.7 Modifizierung der Polyvinylamine mit 3-Brompropanphosphonsäure

Durch Anknüpfung der 3-Brompropanphosphonsäure als Ankergruppe an verschiedene Polyvinylamine wurden 9 verschiedene, modifizierte Polyvinylamine hergestellt. In diesen Produkten liegt die Phosphonsäure sowohl kovalent über eine C-N-Bindung am Aminostickstoff als auch ionisch über das Phosphonatanion und Ammoniumgruppen gebunden vor (Abbildung 36, Abbildung 37). Es wurden Polyvinylamin – Phosphonsäurederivate unter dem Einsatz zweier verschiedener Mengen 3-Brompropanphosphonsäure (1,5% und 10% bezogen auf die Aminogruppen) synthetisiert. Die Polymere wurden nach der Reaktion mehrfach gegen Wasser dialysiert, um niedermolekulare Bestandteile und nicht gebundene 3-Bromphosphonsäure zu entfernen. Ionisch gebundene 3-Brompropanphosphonsäure scheint so fest an das Polymer gebunden, dass sie sich kaum durch Dialyse entfernen lässt.

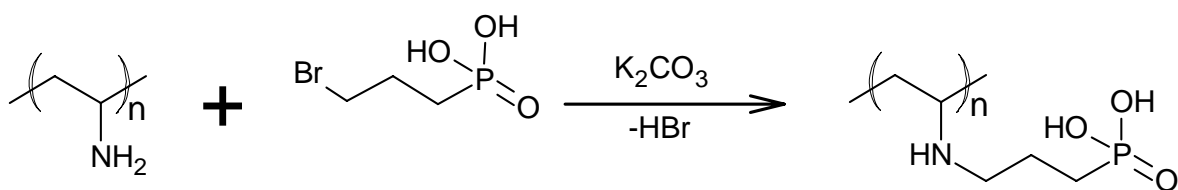


Abbildung 36: N-Alkylierungsreaktion zur Bindung der Ankergruppe ans Polymer

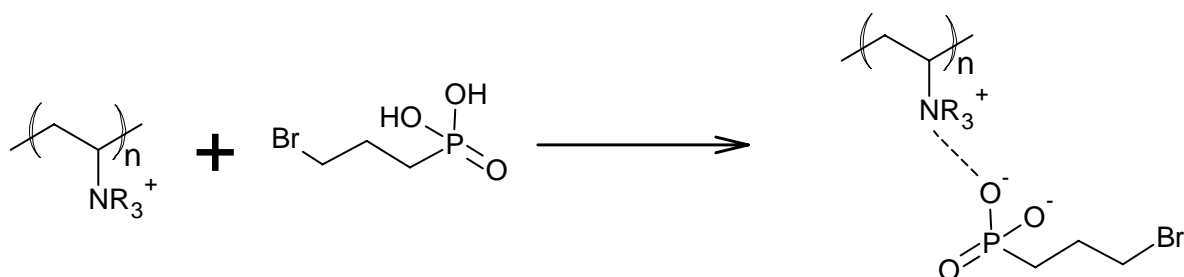


Abbildung 37: ionische Bindung als Konkurrenz zur Ausbildung der C-N - Bindung

³¹P-NMR Spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass die Phosphonsäure im Polymer sowohl als freie Säure als auch als Phosphonatanion vorliegt. Bei allen modifizierten Polyvinylaminen liegt die Resonanz des Phosphonats mit 44.7 – 46.3 ppm bei einer etwas geringeren chemischen Verschiebung als beim freien Phosphonat. Das Signal der freien Phosphonsäure bei etwa 29 ppm ist bei allen modifizierten Polyvinylaminen sehr schwach oder komplett verschwunden, dafür tauchen bei etwa 20 – 24 ppm mehrere dicht zusammenliegende Signale auf, die der am Polymer gebundenen Phosphonsäure zuzuordnen sind. Man kann also davon ausgehen, dass in den eingesetzten Polyvinylaminen keine nicht - ionisch oder kovalent gebundene 3-Brompropanphosphonsäure mehr vorliegt.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der Polyvinylamine. Die Ladungsdichte wurde durch Polyelektrolyttitration mit Na-PES und die Viskosität mittels eines Ubbelohde – Viskosimeters bestimmt.

Tabelle 2: Eigenschaften der Polyvinylamine

Polymer	M _r	Substitutionsgrad	Ladungsdichte	³¹ P-NMR δ	Grenzviskosität bei 0.8 mS
	kDa		meq/g	ppm	mL/g
L1595	10	0	9.7	-	--
L1595.1	10	0.008	9.49	46, ~ 22	--
L1595.10	10	0,035	8.5	46, ~ 22	--
L5095	45	0	11.88	--	1010
L5095.1	45	0.015	11.09	46, 22	70,8
L5095.10	45	0.054	9.8	44.7, 20 - 23	80,6
L9095	340	0	12.76	--	1316
L9095.1	340	0.018	12.88	44.7, 21.3, 19.6	720
L9095.10	340	0.087	10.2	46, 22	504
PR8104	400	0	2.41	--	780
PR8104.1	400	--	3.92	44.7, 20	792.6
PR8104.10	400	--	9.3		413.6
PR8212	50	0	9.55	--	232
PR8212.1	50	0.016	8.51	44.7, 21	175

Der Substitutionsgrad der modifizierten Polymere wurde aus dem C/N – Verhältnis, das sich aus der Elementaranalyse ergab, berechnet.

Betrachtet man in Abbildung 38 zunächst die Ladungsdichte der Polyvinylamine, so fällt auf, dass sich die mittels Polyelektrolyttitration erfassbare Ladung mit der Modifizierung bei den hochgeladenen Polyvinylaminen nur wenig ändert. Bei diesen hochkationischen Polyvinylaminen wird mit steigender Modifizierung die kationische Ladung um max. 1 – 2 meq/g geringer, was sich durch die mit der Phosphonsäure eingebrachten, potentiell anionischen Ladung erklären lässt. Durch das am Polymer gebundene Phosphonatanion wird ein Teil der kationischen Ladung neutralisiert, zudem werden Ladungen durch Knäuelkontraktion abgeschirmt, so dass weniger Ladungen mittels Polyelektrolyttitration erreicht werden können. Da in den von vornherein hochkationischen Polyvinylaminen die meisten Aminogruppen als Ammoniumkation vorliegen und somit nicht für eine N-Alkylierungsreaktion zur Verfügung stehen, liegt die Vermutung nahe, dass die Phosphonsäure in diesen Polymeren hauptsächlich ionisch gebunden vorliegt.

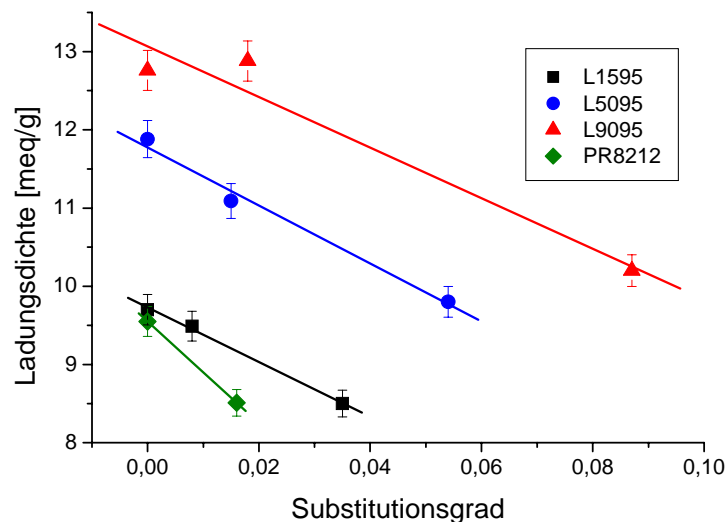


Abbildung 38: Entwicklung der Ladungsdichte bei zunehmender Modifizierung

Ein anderes Verhalten dagegen zeigt das schwach geladene Polymer PR 8104. So erkennt man mit steigender Modifizierung einen starken Anstieg der durch Polyelektrolyttitration erfassbaren kationischen Ladung um bis zu 7 meq/g auf 9.3 meq/g. Leider ließ sich bei diesem Polymer der Substitutionsgrad mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht bestimmen: Dieses Polyvinylamin ist nicht wie die anderen untersuchten Polyvinylamine komplett hydrolysiert, sondern enthält noch zahlreiche Polyvinylformamidgruppen, die unter den Reaktionsbedingungen teilweise

hydrolysiert werden. So wurden aus dem C/N – Verhältnis negative Substitutionsgrade erhalten, da mehr C-Atome durch Hydrolyse aus dem Molekül ausgetragen wurden als durch die Derivatisierung mit der Bromalkylphosphonsäure eingebracht wurden.

Die höhere Ladungsdichte lässt sich also zum Einen durch Hydrolyse der Polyvinylformamidgruppen gebildeten NR_2H^+ - Gruppen ($\text{R} = \text{H}$ oder organischer Rest) und zum Anderen durch die Ausbildung von Ammoniumkationen durch eine N-Alkylierung des Aminostickstoffs mit der 3-Brompropanphosphonsäure erklären.

Durch das Einbringen eines potentiell zweifach geladenen Anions in ein kationisches Polymer durch die Phosphonsäure (bzw. das Phosphonatanion) kann es in dem nun ambivalenten Polyelektrolyten zu intramolekularen Salzeffekten kommen, die eine Knäuelverdichtung bewirken können (Abbildung 39). Diese Knäuelverdichtung sollte sich durch eine Verminderung der Viskosität äußern.

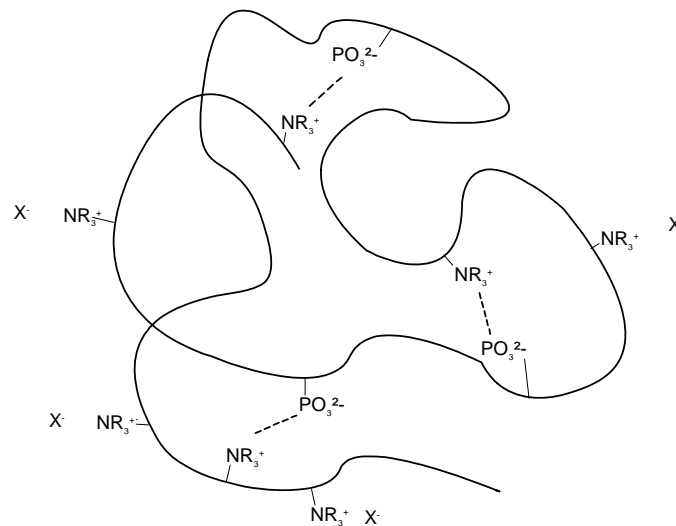


Abbildung 39: Knäuelkontraktion durch intramolekulare Salzeffekte

Tatsächlich beobachtet man bei allen untersuchten Polyvinylaminen mit steigendem Gehalt an Phosphonsäuregruppen eine deutliche Verringerung der Grenzviskositätszahl.

In Abbildung 40 - Abbildung 43 ist die Verringerung der Viskosität mit Erhöhung der Zahl der Phosphonsäuregruppen und mit Erhöhung des Salzgehaltes (NaCl) deutlich zu erkennen.

Das mit 10 kDa sehr kleine Polyvinylamin L1595 zeigte nur eine Viskosität nahe der des Lösungsmittels bzw. im Bereich des Messfehlers. Aus diesem Grund sind die

Viskositäten hier nicht berücksichtigt. Die Knäuelung dürfte aber bei der sehr kurzen Kettenlänge nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Bei dem 45 kDa großen Polyvinylamin L5095 verringerte sich die Grenzviskositätszahl von 1010 mL/g auf etwa 80 mL/g. Die beiden Modifikationen L5095.1 und L5095.10 zeigen praktisch keinen Unterschied in der Viskosität (Abbildung 40). Es ist zu vermuten, dass dieses Polyvinylamin in nicht modifizierter Form durch die sehr hohe kationische Ladung in wässriger Lösung gestreckt vorliegt, aber bereits kleine Mengen an mehrfach anionischen Gruppen zu einer sehr starken Knäuelkontraktion des Polymers führen. Auch hier sinkt die Viskosität mit steigender Leitfähigkeit der Lösung, was besonders deutlich bei der nicht modifizierten Form des Polymers sichtbar ist.

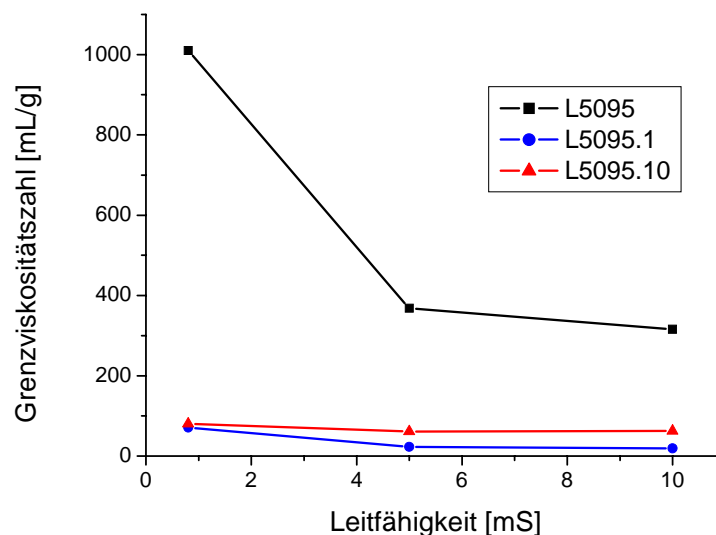


Abbildung 40: Grenzviskositätszahl von L5095 in Abhängigkeit von Modifizierung und Leitfähigkeit (Leitfähigkeit eingestellt mit NaCl)

Das mit 50 kDa annähernd gleich große Polyvinylamin PR8212 zeigte eine mit etwa 230 mL/g deutlich kleinere Grenzviskositätszahl als das Polyvinylamin L5095 (Abbildung 41). Das schwach modifizierte Polyvinylamin PR8212.1 dagegen zeigte eine Grenzviskositätszahl ähnlich der des schwach modifizierten Polyvinylamins L5095.1.

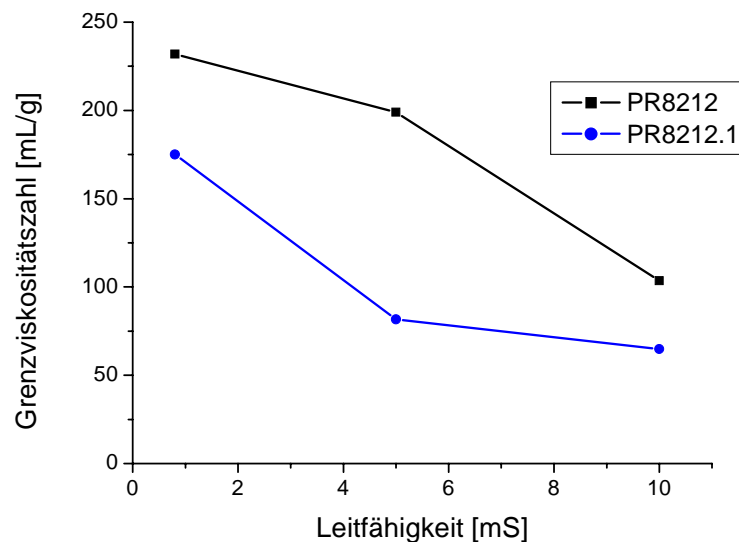


Abbildung 41: Grenzviskositätszahl von PR8212 in Abhängigkeit von Modifizierung und Leitfähigkeit (Leitfähigkeit eingestellt mit NaCl)

Dieser Unterschied in der Viskosität der Lösungen der beiden nahezu gleich großen Polymere lässt sich kaum über die Ladungsdichte erklären. Sowohl das Polyvinylamin PR8212 als auch das Polyvinylamin L5095 besitzen mit 9.55 meq/g bzw. 11.88 meq/g eine hohe kationische Ladung. Die Ursache für die unterschiedlichen Viskositäten liegt vermutlich in der – im Gegensatz zum L5095, bei dem die Kationisierung durch die komplette Hydrolyse des Polyvinylformamids erreicht wird - kationischen Modifizierung von PR8212 seitens des Herstellers.

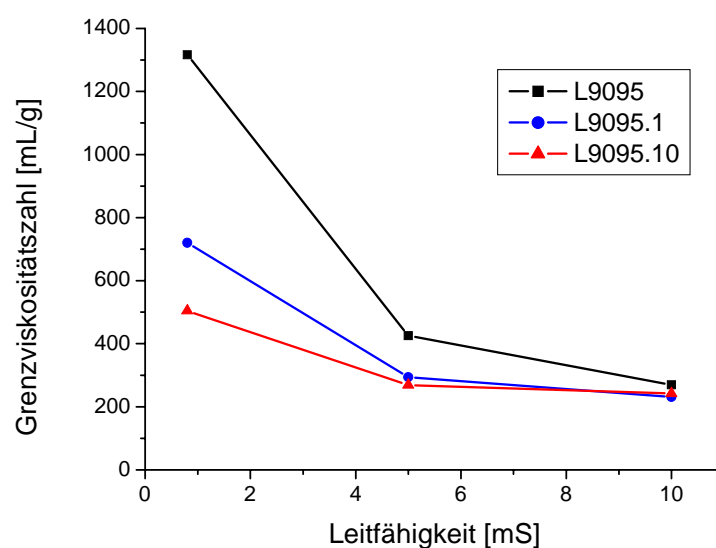


Abbildung 42: Grenzviskositätszahl von L9095 in Abhängigkeit von Modifizierung und Leitfähigkeit (Leitfähigkeit eingestellt mit NaCl)

Das mit 340 kDa zweitgrößte untersuchte Polyvinylamin L9095 zeigte mit etwa 1300 mL/g die höchste Grenzviskositätszahl der untersuchten Polymere. Auch bei diesem Polymer verringert sich die Grenzviskositätszahl mit steigender Modifikation. Die Verringerung der Viskosität ist bei diesem Polyvinylamin besonders deutlich. Die schwach modifizierte Form besitzt eine bereits um etwa 650 mL/g gesunkene Grenzviskositätszahl, bei der hoch modifizierten Variante sinkt die Grenzviskositätszahl nochmals um 250 mL/g (Abbildung 42). Dies deutet auf eine starke Knäuelkontraktion durch intramolekulare Salzbrücken bei den modifizierten Varianten hin. Schon geringe Anteile an anionischen Gruppen führen hier zu einer deutlichen Knäuelkontraktion. Wie nicht anders zu erwarten, sinkt die Viskosität mit steigender Salzkonzentration bzw. Leitfähigkeit.

Bei dem mit 400 kDa größten untersuchten Polyvinylamin PR8104 ist die Grenzviskositätszahl der schwach modifizierten Form nahezu identisch mit der des nicht veränderten Polyvinylamins (Abbildung 43). Bei beiden Polymeren liegt die Grenzviskositätszahl allerdings um etwa 500 mL/g niedriger als bei dem Polyvinylamin L9095, das mit 340 kDa eine ähnliche molare Masse aufweist. Dies deutet auf eine stärkere Knäuelung des Polymers durch hydrophobe Wechselwirkungen bzw. eine weniger starke ladungsbedingte Streckung des Polymers hin.

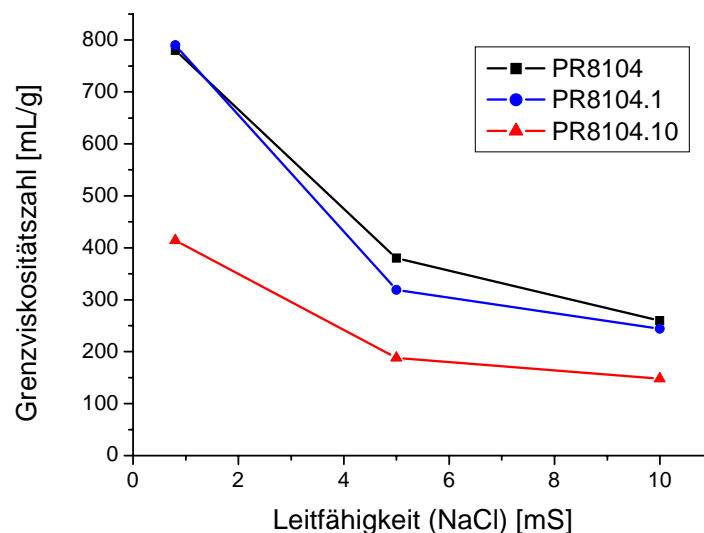


Abbildung 43: Grenzviskositätszahl von PR8104 in Abhängigkeit von Modifizierung und Leitfähigkeit (Leitfähigkeit eingestellt mit NaCl)

Bei der hochmodifizierten Form PR8104.10 dagegen ist die Grenzviskositätszahl um etwa 400 mL/g geringer. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Knäuelbildung der

verschiedenen Derivate erklären. Die Modifikation PR8104.1 hat eine um 1.5 meq/g höhere kationische Ladung, die durch Ladungsabstoßung eine Streckung des Polyvinylamins in wässriger Lösung bewirkt. Die Zahl der anionischen Phosphon- und kationischen Ammoniumgruppen in diesem Polyvinylamin ist allerdings gering, so dass Effekte der Knäuelung durch intramolekulare Salzeffekte nicht so stark zum Tragen kommen wie bei den hochgeladenen Polyvinylaminen. Bei der Modifikation PR8104.10 dagegen ist durch die hohe Anzahl kationischer Gruppen und anionischer Phosphonsäuregruppen im Polymer der intramolekulare Salzeffekt so groß, dass selbst die mit 9.3 meq/g hohe kationische Ladung keine Streckung mehr bewirken kann. Auch bei diesen Polyvinylaminen ist eine starke Abnahme der Viskosität mit steigender Leitfähigkeit der Lösung zu verzeichnen.

3.8 Adsorptionsverhalten an Stahloberflächen

Die Adsorption der Polyvinylamine an Stahloberflächen wurde mittels QCM und stahlbeschichteten Quarzsensoren ohne Strömung untersucht.

Bei allen Polyvinylaminen ist eine deutliche Abnahme der Resonanzfrequenz bzw. Zunahme der Sauerbrey – Masse zu beobachten. In Abbildung 44 ist die durch die QTZ – Software berechnete Sauerbrey – Masse angegeben. Zu beachten ist hierbei, dass diese Masse die auf den Sensorquarz wirkende Masse darstellt und nicht die absolut abgelagerte Polymermasse. Bei fast allen Polymeren ist hier ein eindeutiger Trend zu erkennen: die unveränderten Polyvinylamine zeigen eine geringere Adsorption als die schwach modifizierten, diese wiederum eine schwächere als die stark modifizierten. Die als Ankergruppe in das Polymer eingebrachte Phosphonsäuregruppe erfüllt ihren Zweck und bewirkt eine höhere Adsorption.

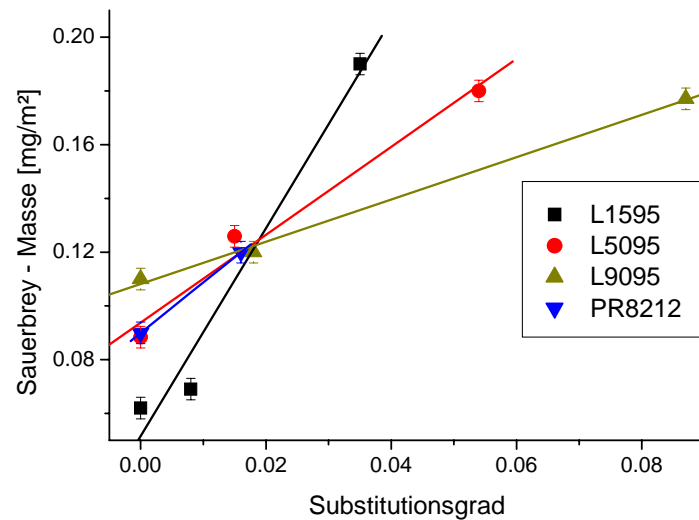


Abbildung 44: Adsorption der verschiedenen PVAmine und -derivate an der Oberfläche eines stahlbeschichteten QCM - Sensors

Einzigste Ausnahme bildet das niedrig geladene, schwach kationische Polyvinylamin PR8104 und seine Modifikationen (Abbildung 45). Bei diesem Polymer sinkt die adsorbierte Masse, je mehr Phosphonsäure zur Derivatisierung eingesetzt wurde. Dies lässt sich mit der starken Zunahme der Ladungsdichte durch eine Quarternisierung der Aminofunktion bei der Modifizierung erklären. Das schwach geladene, unmodifizierte Polymer ist deutlich hydrophober als seine kationischeren Modifikationen, so dass eine Adsorption aus der wässrigen Lösung günstiger ist als eine Adsorption der modifizierten, hydrophileren Variante. Zudem könnte der Sauerstoff der Formamidgruppe, die in diesem Polyvinylamin im Gegensatz zu den anderen eingesetzten Polyvinylaminen größtenteils nicht zum Amin hydrolysiert ist, ebenfalls eine hohe Affinität zur Stahloberfläche des Sensorquarzes besitzen.

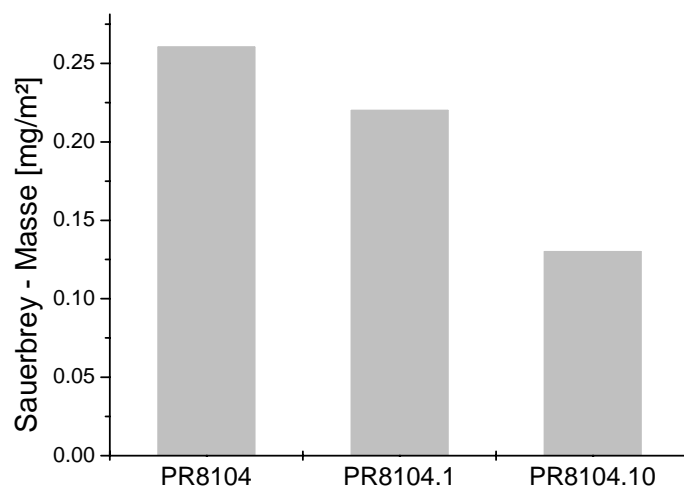


Abbildung 45: Adsorption des Polyvinylamins PR8104 und seiner Derivate an der Oberfläche eines stahlbeschichteten QCM - Sensors

3.9 Biologische Wirkung der Polyvinylamine

Da die kationischen Polyvinylamine zur Verhinderung des Aufwachsens von Ablagerungen und Biofilmen auf Metalloberflächen dienen sollen, ist die biozide Wirkung dieser Substanzen interessant. Untersucht wurde die biozide Wirkung bei einer Einsatzkonzentration von 0.03%, einer Dosierung, die am oberen Ende der in der Papierindustrie verwendeten Mengen liegt.

Die Untersuchungen wurden an der RWTH Aachen im Rahmen eines AiF – Projektes durchgeführt. Untersucht wurde das Wachstum des Biofilm bildenden Stamms *Pseudomonas fluorescens* on-line mit einem Multiwellplatten-Lesegerät / Inkubator (TECAN). Angegeben ist die relative Fluoreszenzintensität (RFU) bei einer Emissionswellenlänge von 590 nm und einer Anregungswellenlänge von 485 nm. Die Fluoreszenzintensität ist proportional zur Keimzahl des fluoreszierenden Keims *Pseudomonas fluorescens*.

Über die Versuchsdauer war kein Anstieg der Fluoreszenzintensität zu beobachten, was auf eine unveränderte Keimzahl schließen lässt (Abbildung 46 - Abbildung 50). Sämtliche Polyvinylamine bewirken bei einer Konzentration von 0.03% eine nahezu vollständige Hemmung des Wachstums von *P. fluorescens* über den Zeitraum der Untersuchung (1 Tag).

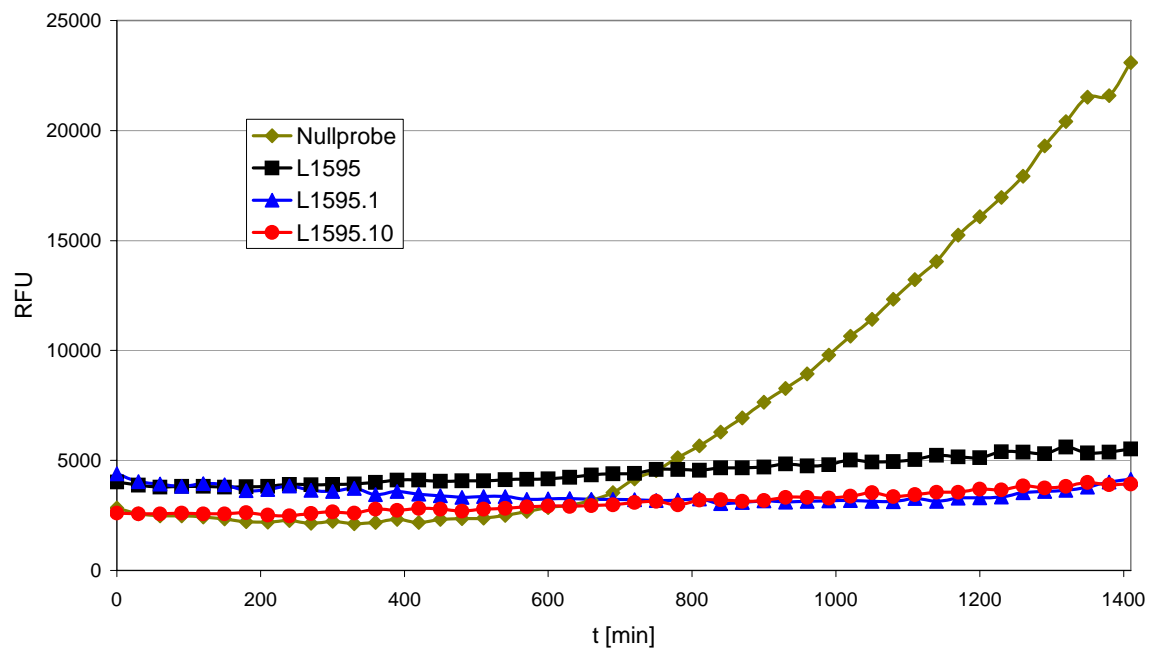


Abbildung 46: Hemmung des Keimwachstums von *P. fluorescens* durch das PVAm L1595 und dessen Derivate

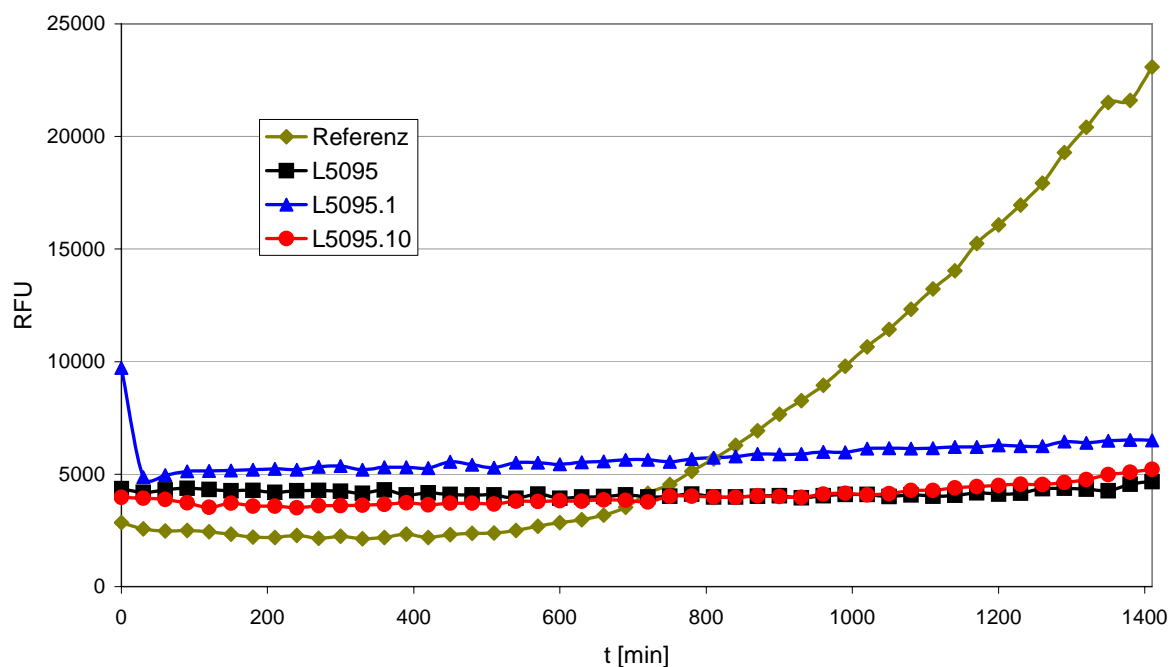


Abbildung 47: Hemmung des Keimwachstums von *P. fluorescens* durch das PVAm L5095 und dessen Derivate

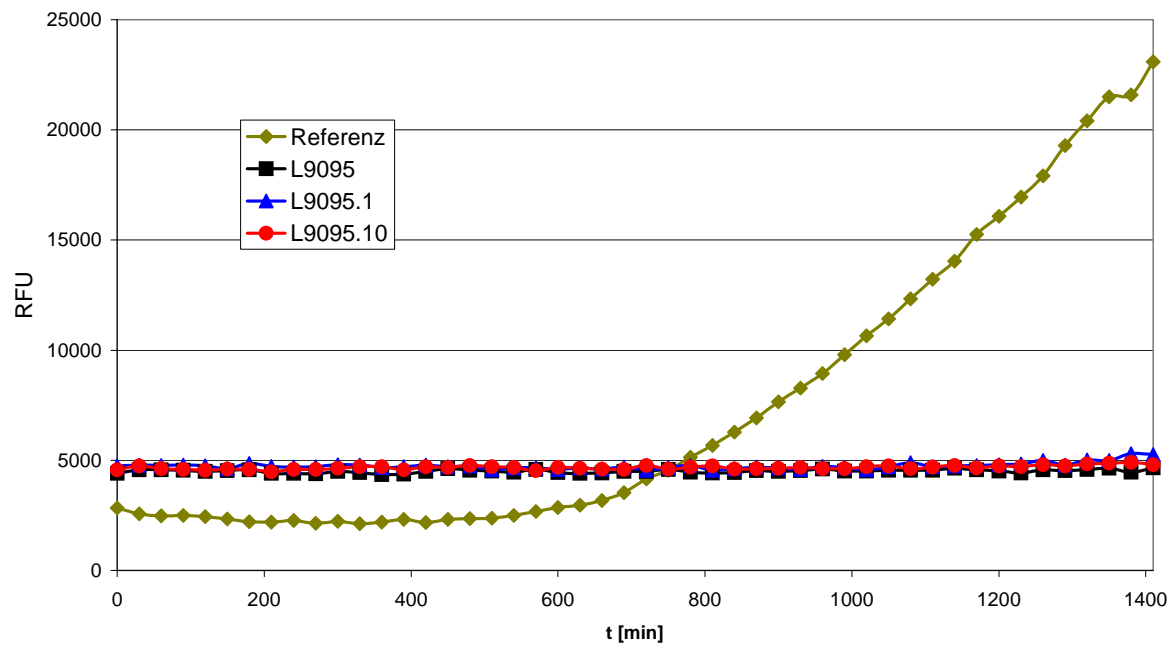


Abbildung 48: Hemmung des Keimwachstums von *P. fluorescens* durch das PVAm L9095 und dessen Derivate

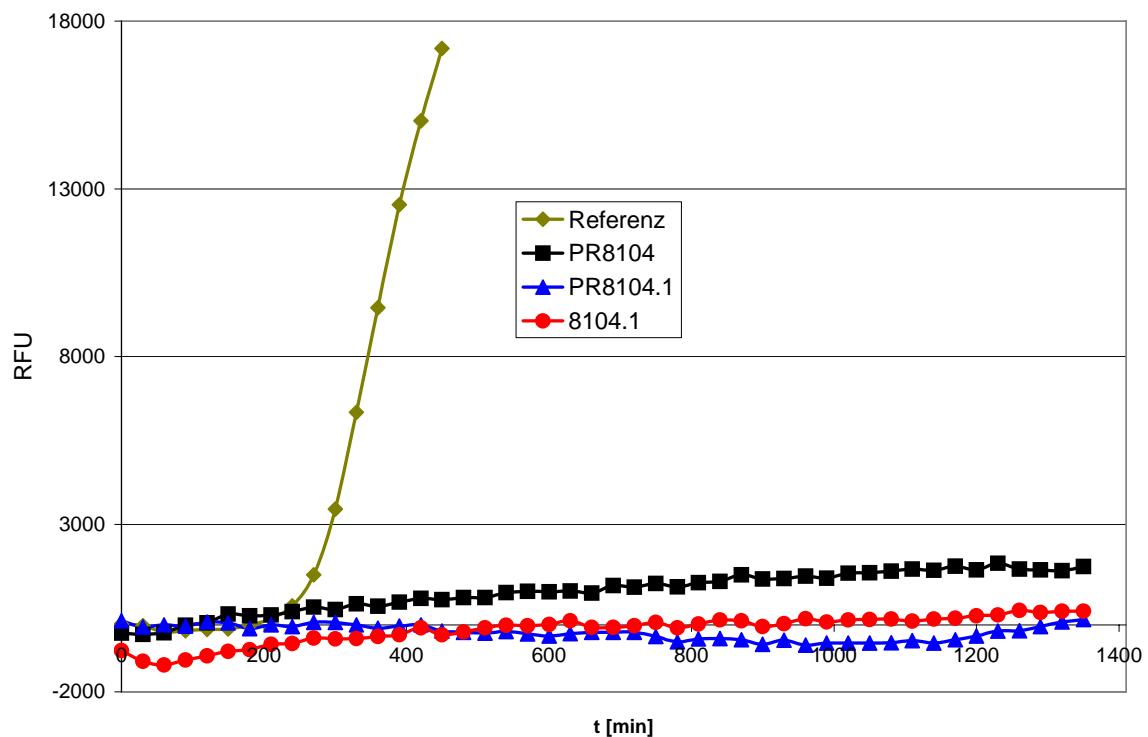


Abbildung 49: Hemmung des Keimwachstums von *P. fluorescens* durch das PVAm PR8104 und dessen Derivate

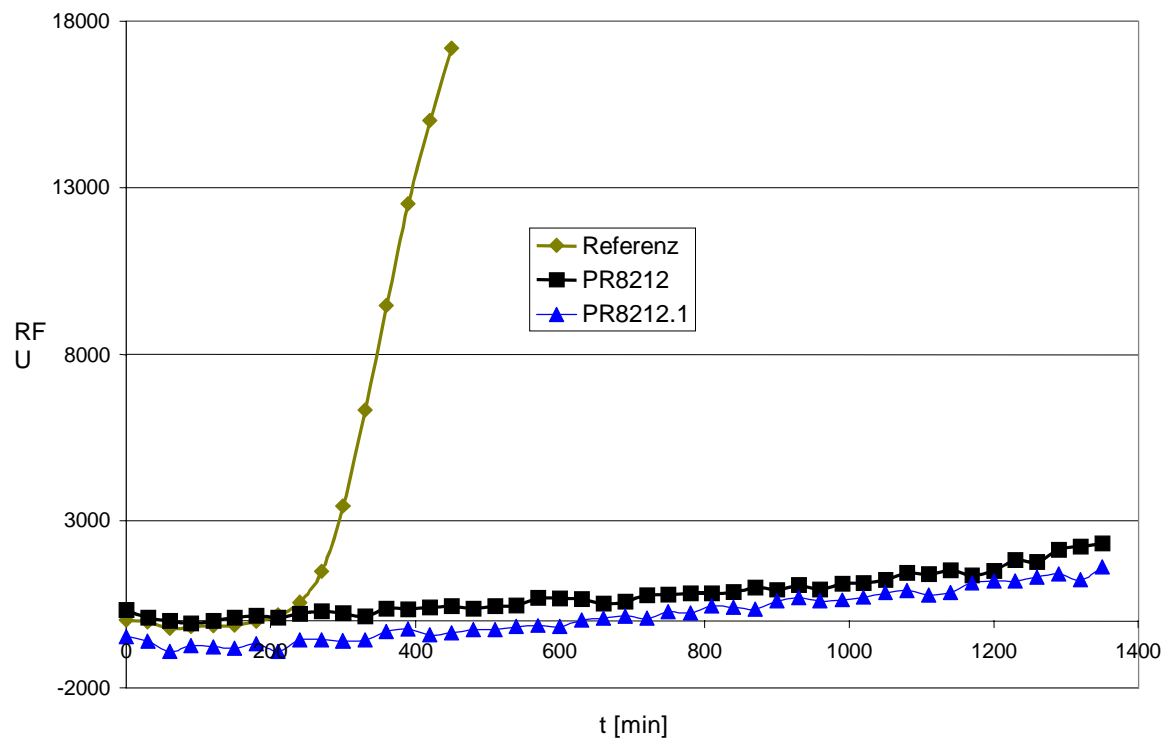


Abbildung 50: Hemmung des Keimwachstums von *P. fluorescens* durch das PVAm L9095 und dessen Derivate

Die in Abbildung 46 - Abbildung 48 und Abbildung 49 - Abbildung 50 unterschiedliche Entwicklung der Mikroorganismen in der Referenzprobe ist auf eine unterschiedliche Aktivität der zum Impfen verwendeten Keime zurückzuführen.

Um zu überprüfen, ob die Polyvinylamine auch das Wachstum anderer Mikroorganismen hemmen, wurde auch die Hemmwirkung gegenüber dem Keim *Escherichia coli* untersucht. Da *E. coli* nicht fluoreszierend ist, wurde die Zunahme der Keimzahl durch die optische Dichte des Mediums bei 612 nm erfasst.

Wie man aus Abbildung 51 erkennen kann, wird auch *E. coli* von den eingesetzten Polyvinylaminen deutlich gehemmt.

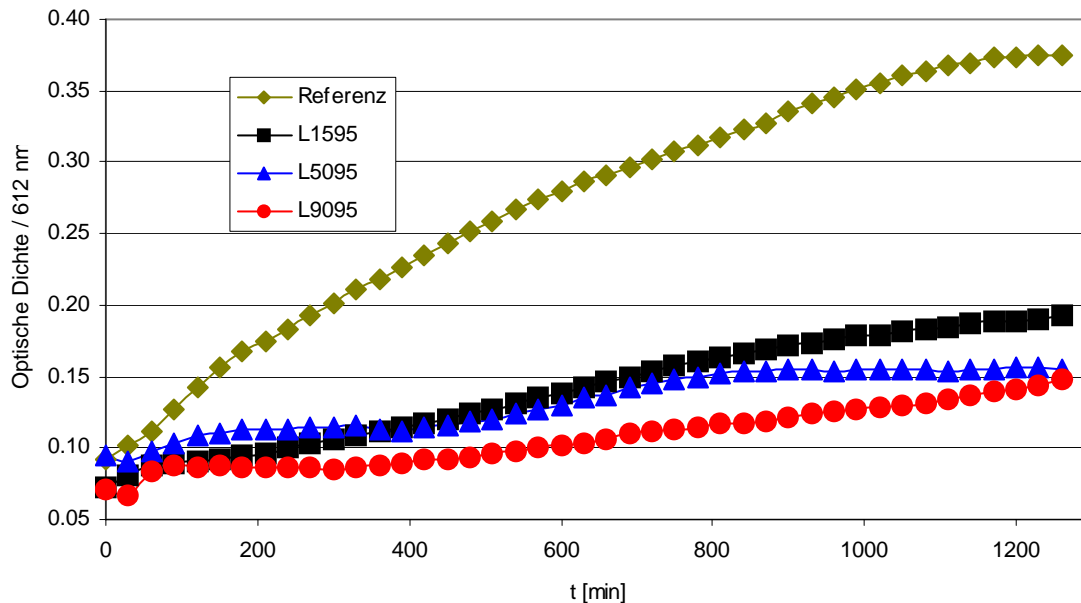


Abbildung 51: Hemmung des Keimwachstums von *E. coli* durch die PVAmine L1595, L5095 und L9095

Mit den untersuchten kationischen Polyvinylaminen sollte also eine in-situ Beschichtung zur Verhinderung von Ablagerungen bzw. Biofilmbildung auf Metalloberflächen möglich sein, da vor allem die modifizierten Polyvinylamine gut an Stahloberflächen adsorbieren und die Polymere zudem noch eine biozide Wirkung zeigen (Abbildung 52).

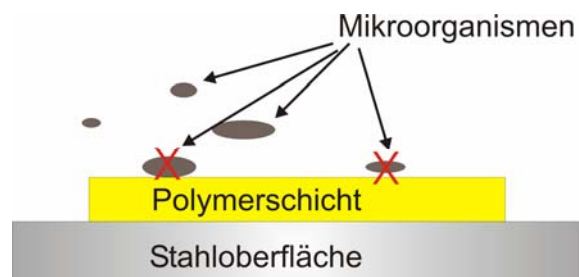


Abbildung 52: Wirkungsweise einer polymeren Schutzschicht. Es wird eine für Mikroorganismen unattraktive Oberfläche geschaffen. Mikroorganismen, die sich auf der Oberfläche anlagern, werden geschwächt oder abgetötet

3.10 Untersuchung der schleimverhindernden Wirkung

Die schleimverhindernde Wirkung wurde nach zwei Methoden untersucht: zum Einen in Kurzzeitversuchen über einen Zeitraum von bis zu 24 h mittels QCM in einer Durchflusszelle mit stahlbeschichteten Quarzsensoren, zum Anderen in der in Kapitel 3.4 beschriebenen Simulationsanlage über einen Zeitraum von mehreren Tagen.

3.10.1 QCM – Untersuchungen

Die QCM – Versuche wurden in der in Kapitel 3.5 beschriebenen Apparatur mit einer Nährlösung aus Wasser, Glucose, Hefeextrakt und NaCl (Leitfähigkeit $\chi = 0.8 \text{ mS}$) durchgeführt. Als schleimbildender Keim wird hier der Stamm *Pseudomonas fluorescens* eingesetzt. Zum Impfen der Lösung wird ein Biofilm von *P. fluorescens* in Nährlösung dispergiert und der Lösung zugesetzt. Zur Auswertung wird die Änderung der halben Halbwertsbreite Γ (in den Diagrammen als HBHW Shift bezeichnet) des Obertons bei 25 MHz herangezogen, da dieser Oberton bei allen Versuchen das geringste Rauschen aufwies.

Bei den Referenzmessungen ohne Polymerzugabe erkennt man, dass sich Γ nach Impfen der Nährlösung mit dem Keim *P. fluorescens* zunächst für etwa 3 Stunden nur wenig ändert, danach aber steil ansteigt (Abbildung 53). Diese Zeit lässt sich als Konditionierungs- und Initialisierungsphase interpretieren. In dieser Zeit lagern sich erste Bakterienzellen an der Sensoroberfläche an und beginnen mit der Zellteilung. Die zunächst relativ geringe Zellzahl steigt sowohl auf der Sensoroberfläche als auch frei flotierend in der Nährlösung an. Die sessilen Keime beginnen mit der Produktion extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS), dem Biofilm. Zudem lagern sich weitere Mikroorganismen an der Sensoroberfläche an und tragen mit zur Erhöhung von Γ bei.

Bei dem mit 10 kDa kleinsten untersuchten Polyvinylamin L1595 konnte eine deutliche Verringerung der Biofilmbildung beobachtet werden (Abbildung 53). Die anfängliche Verbreiterung von Γ um etwa 20 - 30 Hz kurz nach der Polymerzugabe rührt von der Ablagerung des Polymers in Kombination mit Bestandteilen der Nährlösung an der stahlbeschichteten Oberfläche des Quarzsensors her. Diese Veränderung von Γ lässt sich auch bei den Messungen in sterilem Nährmedium beobachten, wobei hier die Änderung etwas geringer ausfällt, was darauf hindeutet,

dass auch Mikroorganismen durch die Polymerschicht an die Sensoroberfläche angelagert werden. Zwischen den unterschiedlichen Modifikationen lassen sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede in der Wirksamkeit gegenüber biologisch entstehenden Ablagerungen erkennen. Aufgrund der geringen Größe des Polymers und der hohen kationischen Ladung lässt sich eine gewisse dispergierende Wirkung erwarten, so dass durch das Impfen eingebrachte kleine Biofilmpartikel gut dispergiert vorliegen können. Diese Polymere wirkten als Schutzfilm gegenüber dem Biofilmwachstum auf der Sensoroberfläche.

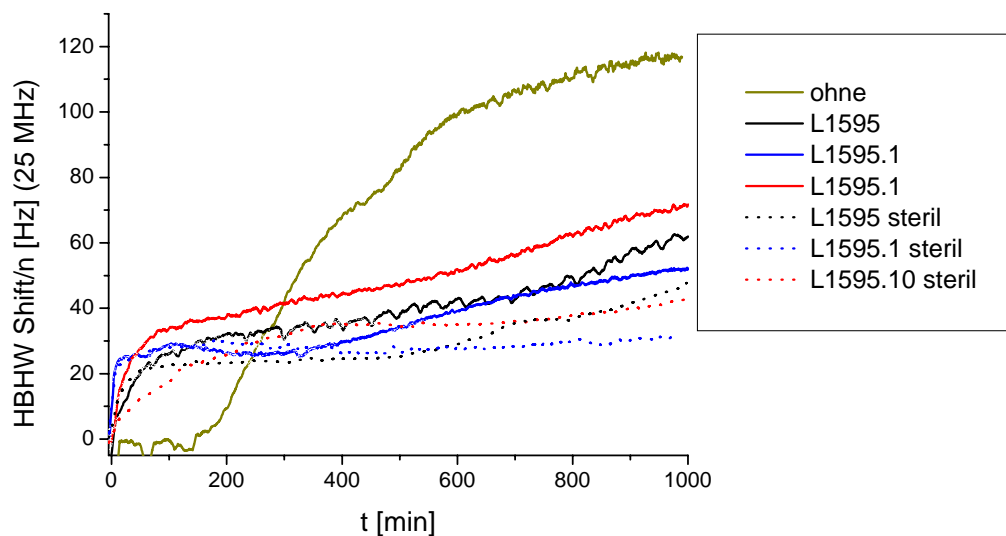


Abbildung 53: Wirkung von L1595 und Derivaten auf die Biofilmbildung

Das mit 50 kDa kleine Polyvinylamin L5095 und dessen Derivate zeigte ebenfalls eine deutliche Wirkung gegenüber der Bildung von Ablagerungen auf dem Sensorquarz. Zwischen den verschiedenen Derivaten sind keine signifikanten Unterschiede in der Wirkung erkennbar (Abbildung 54).

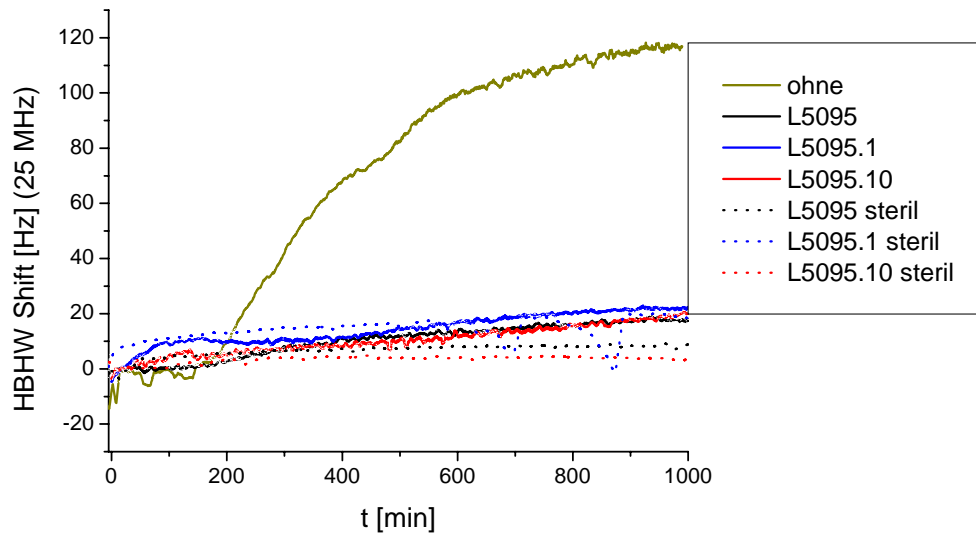


Abbildung 54: Wirkung von L5095 und Derivaten auf die Biofilmbildung

Bei diesen Polyvinylaminen fehlt die Frequenzänderung direkt nach der Polymerzugabe nahezu völlig, so dass die Vermutung nahe liegt, dass diese Polyvinylamine nur sehr locker oder in sehr dünner Schicht an der Stahloberfläche adsorbieren. Die Zunahme der Resonanzpeakbreite Γ fällt unter keimfreien Bedingungen nur wenig geringer aus als bei den Versuchen mit *P. fluorescens*, woraus sich schließen lässt, dass diese Polymere kaum zur Anhaftung von Mikroorganismen führen, also eher eine dispergierende Wirkung aufweisen (Abbildung 54).

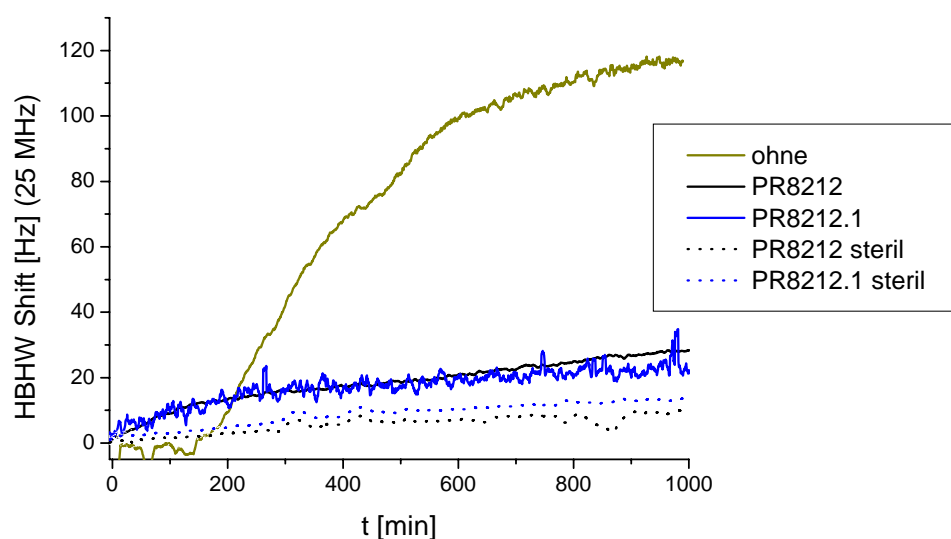


Abbildung 55: Wirkung von PR8212 und Derivaten auf die Biofilmbildung

Das mit 45 kDa ebenfalls recht kleine Polyvinylamin PR8212 zeigt wie das von der Größe her ähnliche L5095 eine sehr gute Wirkung gegenüber der Bildung von Ablagerungen bzw. biologischem Schleim (Abbildung 55). Unterschiede in der Wirkung sind zwischen unmodifiziertem Polymer und der modifizierten Form nicht festzustellen, mit beiden Polymeren beträgt die maximale Änderung von Γ etwa 20 Hz. Auch hier ist die durch Ablagerungen hervorgerufene Änderung von Γ in steriler Nährlösung etwas geringer als bei Anwesenheit von Mikroorganismen. Auch hier wurden höchstwahrscheinlich Mikroorganismen durch das Polymer an der Sensoroberfläche fixiert, aber durch die leicht biozide Wirkung des Polyvinylamins am Wachstum gehindert. Auch diese Polymere wirkten als Schutzfilm gegenüber dem Biofilmwachstum auf der Sensoroberfläche.

Anders als bei den beiden kleineren Polyvinylaminen L1595 und L5095 sind bei dem Polyvinylamin L9095 deutliche Unterschiede in der Ablagerungsbildung abhängig von der Derivatisierung erkennbar (Abbildung 56).

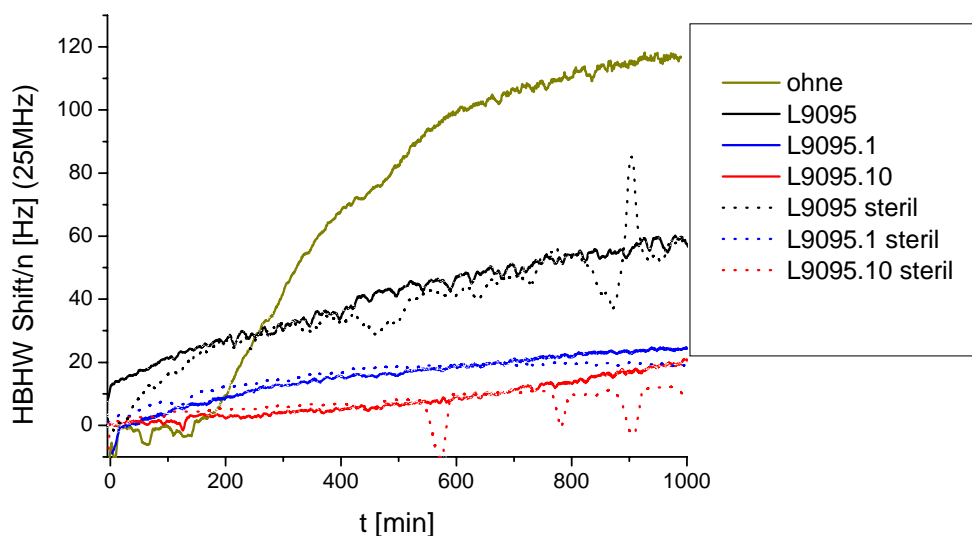


Abbildung 56: Wirkung von L9095 und Derivaten auf die Biofilmbildung

Hier bewirkte das nicht derivatisierte Polymer die stärksten Ablagerungen, die maximale Verbreiterung von Γ liegt bei über 50 Hz. Dies liegt mit an einer starken initialen Ablagerung von Polyvinylamin, Nährlösungsbestandteilen und Mikroorganismen, wie sich aus der Änderung von Γ mit über 15 Hz direkt nach der Polymerzugabe erkennen lässt. Der weitere Anstieg von Γ erfolgte langsamer. Da sich im keimfreien System die Ablagerungen auf gleichem Niveau bewegten, lässt sich sagen, dass diese Ablagerungsbildung aber nicht durch Biofilmbildung bedingt

ist. Vielmehr scheint sich der Polymerfilm auf der Sensoroberfläche weiter aufzubauen und zu verdichten.

Die modifizierten Formen dagegen zeigten eine geringere Ablagerungsbildung, die Verbreiterung von Γ beträgt bei der schwach modifizierten Form etwa 20 Hz, bei der hochmodifizierten sogar nur etwa 15 Hz. Dies liegt in diesem Fall zu einem großen Teil an der deutlich geringeren initialen Ablagerung. Auch hier spielen biologische Prozesse bei der Bildung der Ablagerungen offensichtlich keine wesentliche Rolle, denn auch im keimfreien System liegen die Ablagerungen auf gleichem Niveau (Abbildung 56). Das Polymer erfüllt also die ihm zugedachte Aufgabe als „in-situ-Schutzfilm“.

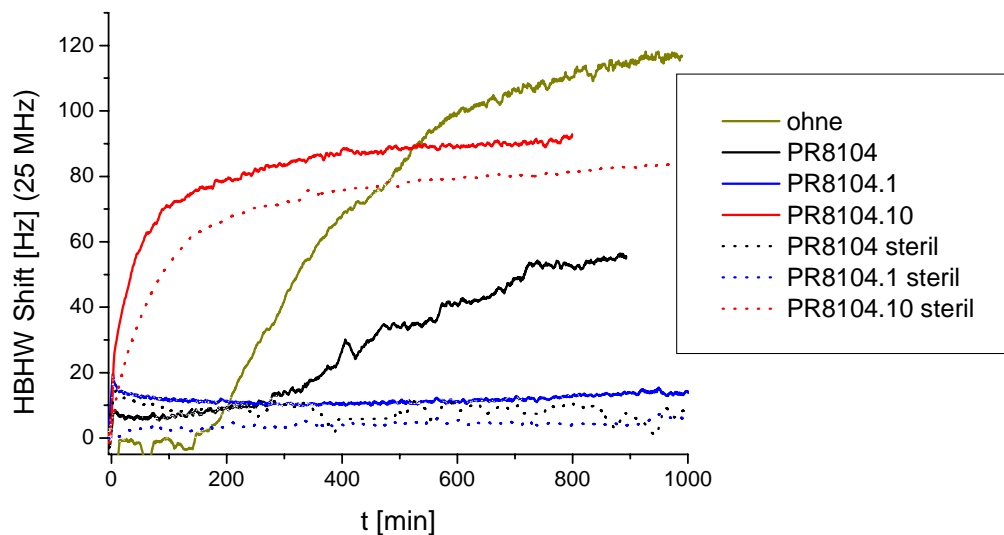


Abbildung 57: Wirkung von PR8104 und Derivaten auf die Biofilmbildung

Bei den Polyvinylaminen PR8104, PR8104.1 und PR8104.10 fallen die Unterschiede noch drastischer aus (Abbildung 57). Auch diese Polymere zeigten unter keimfreien Bedingungen eine etwas geringere Ablagerungsneigung als in Anwesenheit von *Pseudomonas fluorescens*.

Die beste schleimverhindernde Wirkung zeigte hier die schwach modifizierte Form, bei deren Einsatz nach einer anfänglichen Verbreiterung um etwa 18 Hz keine weitere Änderung mehr festzustellen war. Der Unterschied zwischen den Ablagerungen im mit schleimbildenden Keimen versetzten bzw. im keimfreien System ist nur gering, so dass sich sagen lässt, dass hier keine Schleimablagerungen aufwachsen konnten.

Dagegen zeigte die stark modifizierte Form des Polyvinylamins PR8104.10 innerhalb der ersten 1,5 Stunden eine starke Verbreiterung von Γ , die vermutlich auf die Bildung einer relativ festen, dicken Ablagerung aus Polymer, Mikroorganismen und Nährlösungsbestandteilen zurückzuführen ist. Aufgrund der anschließend sehr flachen Resonanzkurve lässt sich sagen, dass ein biologisches Wachstum nicht oder nur sehr eingeschränkt stattfindet. Auch zeigte sich unter keimfreien Bedingungen ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf. Daraus lässt sich schließen, dass dieses Polyvinylamin eine ausgeprägte, antimikrobielle Schicht auf der Sensoroberfläche bildet.

Das nicht derivatisierte Polymer PR8104 dagegen zeigte nach einer anfänglichen geringen Verbreiterung von Γ noch eine etwa 5 Stunden nach Zugabe der Mikroorganismen beginnende Resonanzpeakverbreiterung, die nach 12 Stunden auf über 50 Hz anstieg. Dies deutet auf ein schwaches Aufwachsen von Ablagerungen hin. Da diese Verbreiterung von Γ unter sterilen Bedingungen nicht zu beobachten ist, ist anzunehmen, dass diese Ablagerung durch biologische Aktivitäten entsteht. Dieses Polymer adsorbiert zwar an der Sensoroberfläche, die adsorbierte Schicht ist allerdings durch die geringe Zahl kationischer Gruppen nur eingeschränkt als Schutzschicht gegen ein Aufwachsen eines Biofilms wirksam.

Vergleicht man die Wirkung der unterschiedlichen, nicht modifizierten Polyvinylamine, so zeigt sich, dass die hochkationischen, mit einer molaren Masse von $M_r \sim 50$ kDa relativ kleinen Polymere L5095 und PR8212 die Bildung von Ablagerungen am wirksamsten verhindern (Abbildung 58).

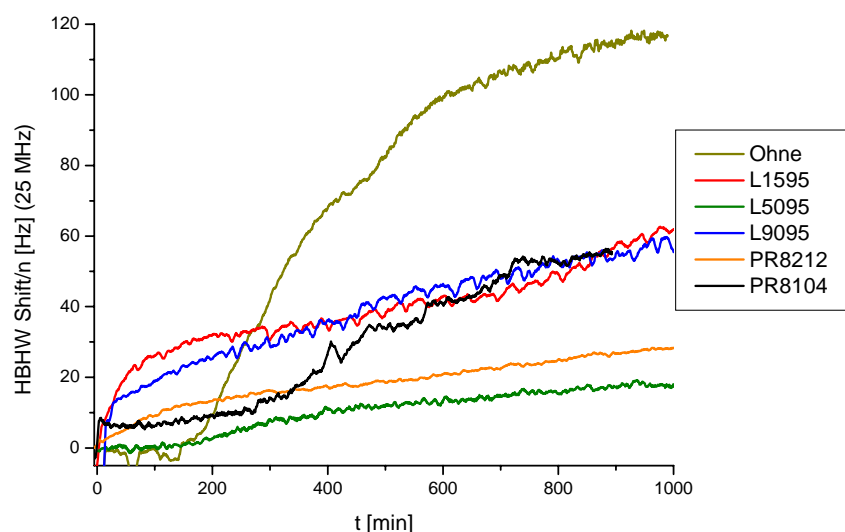


Abbildung 58: Vergleich der nicht modifizierten PVAm

Sowohl kürzere (10 kDa) als auch längere (340 – 400 kDa) kationische Polyvinylamine konnten das Aufwachsen von Ablagerungen zwar auch verringern, aber nicht in dem Maße wie die Polymere mit etwa 50 kDa.

Vergleicht man die Wirkung der unterschiedlichen, schwach modifizierten Polyvinylamine, so zeigt sich, dass jetzt das schwach kationische, 400 kDa große Polyvinylamin PR8104.1 das Wachstum der biologischen Ablagerungen am besten verhindert, dicht gefolgt von den mit einer molaren Masse von $M_r \sim 50$ kDa relativ kleinen, hochkationischen Polymeren L5095.1 und PR8212.1. Etwas schlechter schneidet das lange, hochkationische Polymer L9095.1 ab. Als am schlechtesten zur Verhinderung von Ablagerungen geeignet erwies sich von den schwach modifizierten Polyvinylaminen das kurze, hochgeladene Polymer L1595.1 (Abbildung 59).

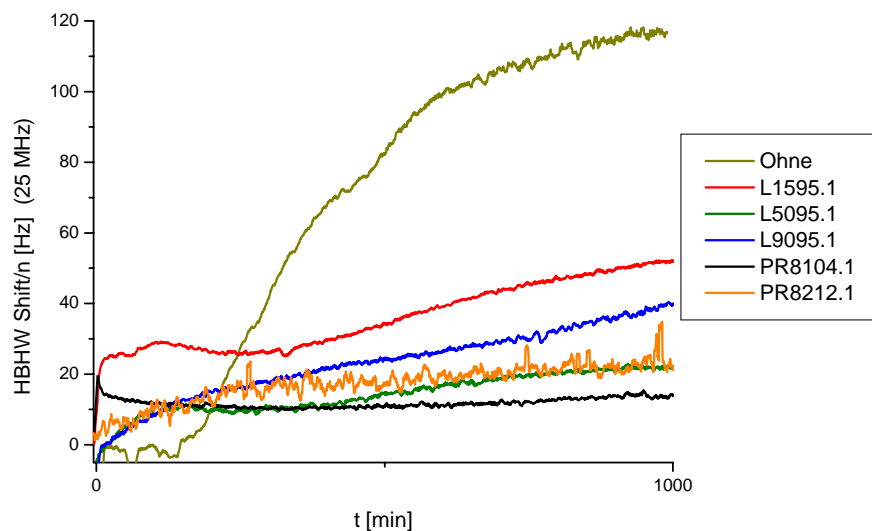


Abbildung 59: Vergleich der mit 1% Phosphonsäure modifizierten PVAm

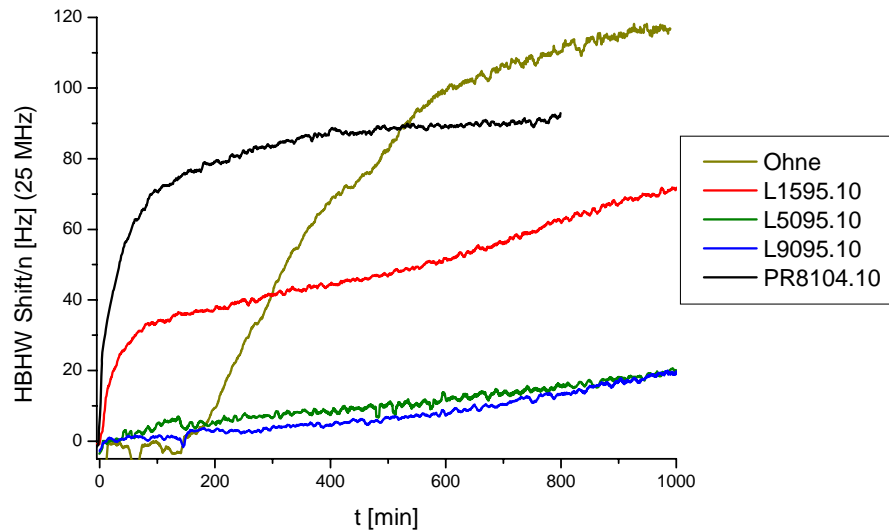


Abbildung 60: Vergleich der mit 10% Phosphonsäure modifizierten PVAm

Vergleicht man die Wirkung der unterschiedlichen, hoch modifizierten Polyvinylamine, so zeigt sich, dass die hochkationischen Polymere L9095.10 und L5095.10 das Aufwachsen von Biofilmen am wirksamsten verhindern (Abbildung 60). Das Polyvinylamin L1595.10 zeigte wie seine schwach modifizierte Variante eine schlechtere Wirkung. Überraschenderweise zeigt das Polymer, das schwach modifiziert eine sehr gute Wirkung gegenüber Ablagerungen hat, in seiner hoch modifizierten Form direkt nach der Polymerzugabe eine extrem starke Frequenzverschiebung, was mehr auf eine sehr gute Adsorption und einen sehr festen Hydrogelfilm deutet als auf biologisches Wachstum. Gegen ein starkes biologisches Wachstum spricht auch das völlige Fehlen eines zweiten, steilen Anstiegs von Γ . Das spricht dafür, dass dieser Polymerfilm auf der Oberfläche zwar sehr ausgeprägt ist, dafür aber biologisches Wachstum verhindert oder zumindest stark verlangsamt.

Als Vergleich zu den Polymeren wurde die Wirksamkeit von 4 handelsüblichen Biodispersatoren untersucht. Der Nährlösung wurden nach Herstellerangaben 5 ppm des jeweiligen Dispersators zugesetzt.

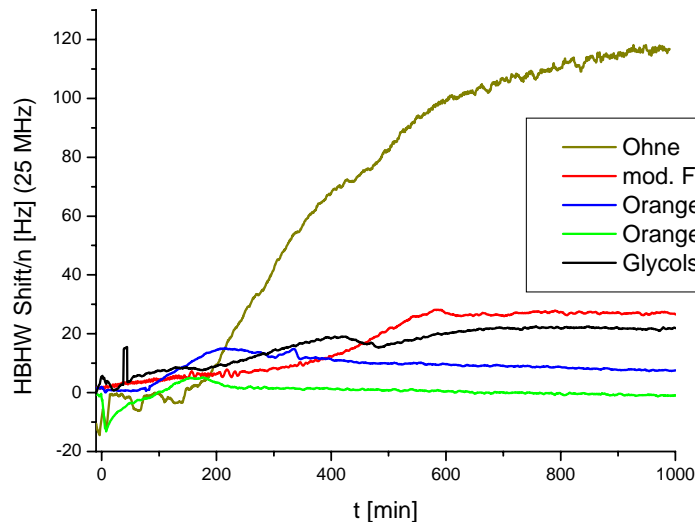


Abbildung 61: Wirkung von verschiedenen handelsüblichen Biodispersatoren

In Abbildung 61 erkennt man, dass die Dispersatoren nahezu keine Änderung der Resonanzpeakbreite bewirken, was zeigt, dass diese Dispersatoren nicht oder nur wenig an der Oberfläche adsorbieren. Daraus lässt sich schließen, dass diese Dispersatoren im Gegensatz zu den untersuchten Polymeren keinen fest auf der Sensoroberfläche haftenden, biozid wirkenden „Schutzfilm“ bilden.

Alle eingesetzten Dispersatoren zeigten aber eine gute, lange anhaltende Wirkung gegen ein Aufwachsen von Ablagerungen auf der Stahloberfläche, wobei die beiden Produkte auf Orangenterpenbasis am wirksamsten waren. Hier war keine bzw. nur eine geringe Änderung der HBHW zu erkennen (Abbildung 61). Als etwas schlechter erwiesen sich die Dispersatoren auf Fettalkohol- und Glycolsulfatbasis, hier war eine maximale Änderung der HBHW um etwa 20 Hz zu verzeichnen.

Der Vergleich mit den herkömmlichen Dispersatoren zeigt, dass die eingesetzten modifizierten Polyvinylamine durchaus konkurrenzfähig sind, wenn es darum geht, innerhalb der ersten Stunden nach einer Kontamination mit schleimbildenden Mikroorganismen ein Aufwachsen von Biofilmen und Schleim auf Stahloberflächen zu verhindern, aber über eine längere Zeit nicht die gute Wirkung der Dispersatoren bringen.

Aus den Ergebnissen der QCM - Untersuchungen lassen sich Aussagen über den Wirkungsmechanismus der polymeren und nicht – polymeren, die Biofilmbildung verhindernden Additive treffen.

Die Dispersatoren scheinen zwar keinen Film auf der Sensoroberfläche zu bilden, sie verhindern dafür aber die dauerhafte Anlagerung von Mikroorganismen und anderen

Partikeln an der Oberfläche. Zudem besitzen einige der verwendeten Substanzen, die Orangerterpene, auch antimikrobielle Eigenschaften. Die Ablagerungen verhindernde Wirkung basiert also auf einer Störung der Interaktionen zwischen Sensoroberfläche und Partikel (Abbildung 62).

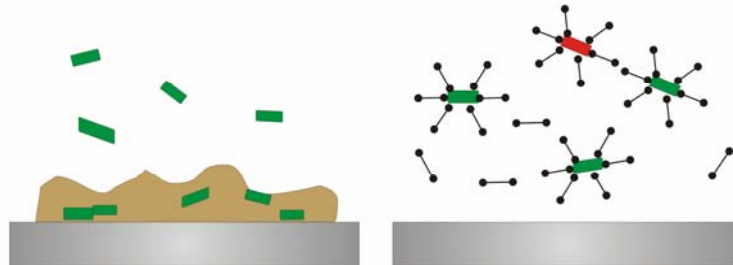


Abbildung 62: links die Entwicklung der biol. Ablagerungen ohne Additiv, rechts ist die Wirkung eines Dispergators dargestellt. Lebende Mikroorganismen sind grün, tote rot dargestellt.

Einen anderen Effekt zeigen die – teils modifizierten – Polyvinylamine: Diese Polymere adsorbieren auch unter Strömung deutlich an der Sensoroberfläche und bilden dort einen hydrogelartigen Polymerfilm. Wie die Versuche gezeigt haben, werden in diesen Polymerfilm auch Partikel und Mikroorganismen mit eingelagert (Abbildung 63). Diese Mikroorganismen können sich allerdings nicht oder nur langsam vermehren, da die verwendeten kationischen Polyvinylamine eine gewisse biozide Wirkung besitzen.

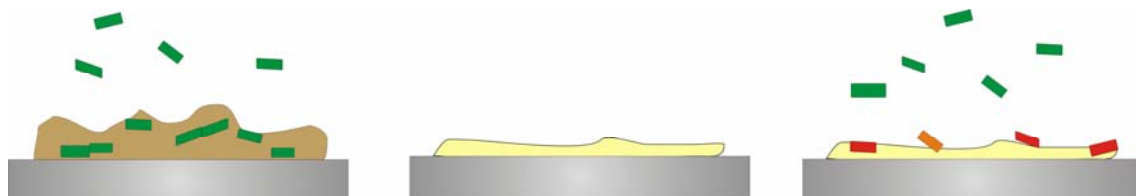


Abbildung 63: links die Entwicklung der biol. Ablagerungen ohne Additiv, in der Mitte der Polymerfilm auf der Oberfläche, rechts ist die Wirkung der PVAm dargestellt. Rot dargestellt sind abgetötete Bakterien, grün lebende

Potentiell sessile Mikroorganismen, die auf die Sensoroberfläche treffen, finden durch diese biozid wirkenden Polymerablagerungen nun keine für sie günstige Oberfläche mehr vor und bilden demnach auch keine extrazellulären polymeren Substanzen, also Biofilm, auf dieser Oberfläche.

3.10.2 Untersuchungen mit der Biofilmsimulationsanlage

Die Versuche erfolgten mit der in Kapitel 3.4 beschriebenen Versuchsanlage. Zur Detektion der Biofilme wurden die visuelle Bewertung und die Differenzdruckmethode herangezogen. Als Nährmedium kam eine Nährlösung aus Wasser, Glucose und Hefeextrakt zum Einsatz. Als schleimbildende Keime wurden Keime aus der Papiermaschine der Papierfabrik Heil in Darmstadt eingesetzt. Untersucht wurde neben einigen ausgewählten Polymeren auch die Wirkung einiger handelsüblicher Biodispersatoren, um einen direkten Vergleich der neuen polymeren Additive zu herkömmlichen zu haben. Der Nährlösung wurde beim Befüllen der Anlage 0.003% Polymer bzw. 5 ppm Dispersator zugesetzt. Der gleiche Anteil Additiv bezogen auf die kontinuierlich zugeführte, frische Nährlösung wurde direkt vor der Kreislaufpumpe der Anlage zudosiert.

Um Fehlinterpretationen der Messungen durch eine unterschiedliche Aktivität der zum Animpfen verwendeten Mikroorganismen von Versuch zu Versuch zu vermeiden, wurden immer eine Simulationsanlage mit und eine ohne Additivzusatz parallel betrieben, wobei die nicht mit Polymer oder Dispersator versetzte Anlage als Referenz diente.

Eine die Schleimbildung reduzierende Wirkung auch über einen längeren Zeitraum zeigten das Polyvinylamin L9095 und seine Derivate (Abbildung 64). Die mit der Alkylphosphonsäure derivatisierten Polyvinylamine L9095.1 und L9095.10 bewirkten wie schon bei den QCM – Versuchen festgestellt eine etwas geringere Schleimbildung als das nicht derivatisierte Polymer L9095. Hier bestätigten die Ergebnisse der Untersuchungen in der Simulationsanlage die Ergebnisse der QCM – Untersuchungen.

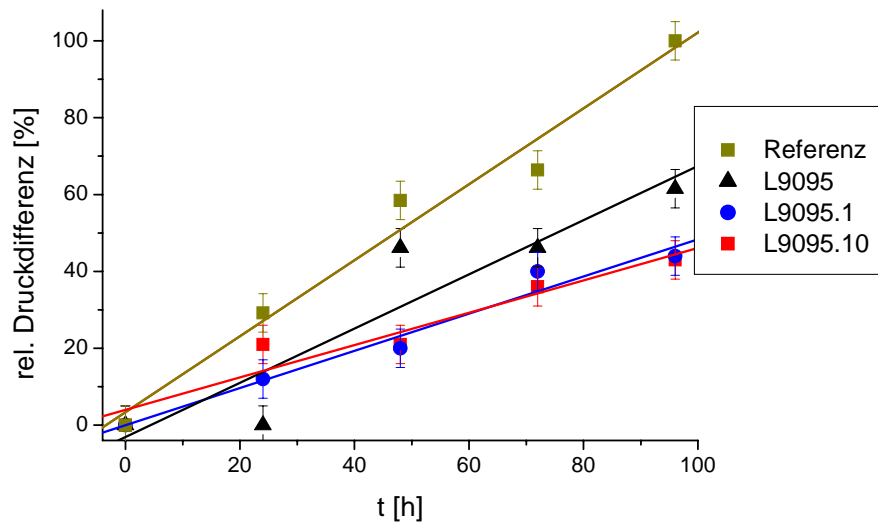


Abbildung 64: Wirkung des PVAm L9095 und seinen Derivaten auf die Biofilmbildung

Eine ebenfalls die Schleimbildung hemmende Wirkung zeigte das schwach kationische Polyvinylamin PR8104 und dessen hochkationisches Derivat PR8104.10. Beide Polymere zeigen eine annähernd gleiche Wirkung gegenüber der Schleimbildung, wobei das Derivat PR8104.10 anfangs zu einer etwas stärkeren Schleimbildung als das nicht modifizierte Polymer führt. Gegen Versuchsende dagegen zeigte die mit dem Derivat PR8104.10 versetzte Versuchsanlage eine etwas geringere Schleimablagerung als die mit dem nicht derivatisiertem Polymer versetzte (Abbildung 65). Ein ähnliches Verhalten ließ sich schon bei den QCM – Untersuchungen beobachten: Das Polyvinylamin PR8104 zeigte hier eine starke, initiale Adsorption auf der Sensoroberfläche, aber danach konnte kein weiteres Aufwachsen von Biofilmen auf der Stahloberfläche beobachtet werden. Das Polymer PR8104 dagegen zeigte eine sehr viel geringere initiale Adsorption, danach war allerdings noch ein weiteres Aufwachsen von Ablagerungen bzw. Biofilm zu beobachten.

Diese unterschiedliche Entwicklung der Ablagerungen bzw. der Schleimbildung lässt sich mit der Derivatisierung des Polymers erklären: Das nicht modifizierte Polymer besitzt nur wenige kationische Gruppen, die hauptsächlich für die biozide Wirkung verantwortlich sind. Dadurch können Mikroorganismen – wenn auch stark gehemmt – auf dem Polymerfilm aufwachsen. Das derivatisierte Polymer dagegen besitzt sehr viel mehr kationische Gruppen, die durch ihre biozide Wirkung ein Aufwachsen von Mikroorganismen verhindern können. Zudem „haftet“ die adsorbierte Polymerschicht

durch die eingebrachten Ankergruppen besser auf Stahloberflächen, auch wenn eine Strömung anliegt.

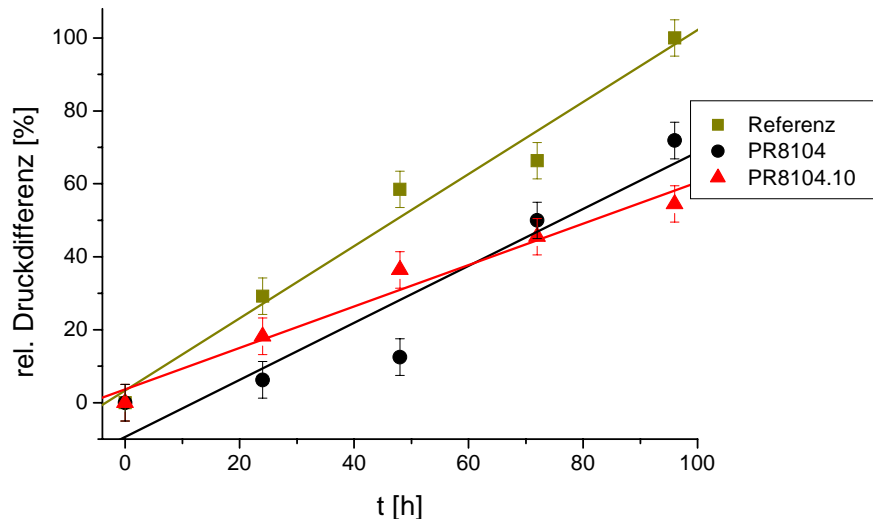


Abbildung 65: Wirkung des PVAm PR8104 und seinem Derivat PR8104.10 auf die Biofilmbildung

Alle untersuchten Polymere können die Schleimbildung zwar nicht verhindern, aber immerhin über die Versuchsdauer hin verzögern. Die Ergebnisse der QCM – Untersuchungen wurden bestätigt.

Anschließend wurde die Wirkung eines handelsüblichen, als Retentionsmittel eingesetzten Polyacrylamids mit einer Molmasse von 7000 kDa (Percol 164) untersucht .

Hier entwickelte sich der Biofilm in der Anlage mit Polymerzusatz zunächst etwas langsamer als in der Anlage ohne, um dann nach etwa 3 Tagen ungewöhnlich stark zu wachsen. Nach 4 Tagen war die Druckdifferenz in der behandelten Anlage nahezu doppelt so hoch wie in der Referenzanlage! Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass das Polyacrylamid zunächst durch eine leicht biozide Wirkung das Wachstum der schleimbildenden Keime bremst, dann aber mit in den biologischen Schleim eingebaut wird und diesem so zu einer höheren Festigkeit und Dicke verhilft (Abbildung 66).

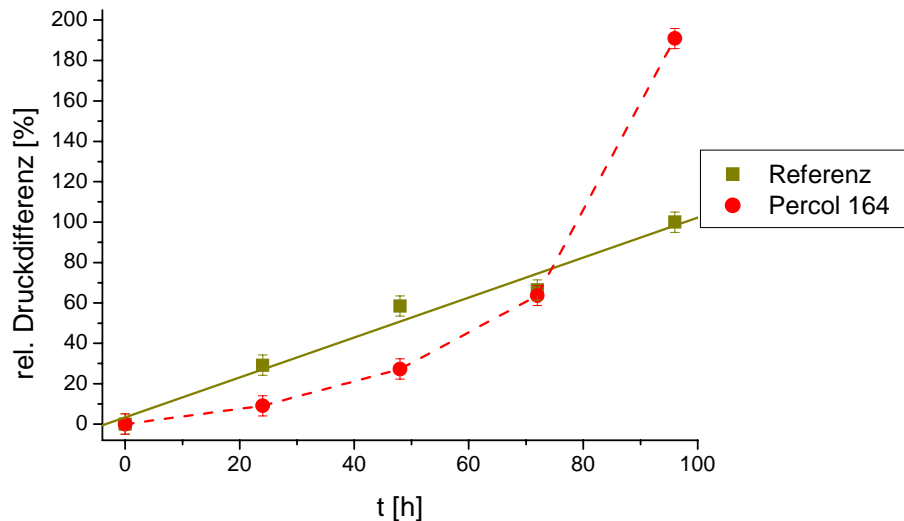


Abbildung 66: Wirkung des Polyacrylamids Percol 164 auf die Biofilmbildung

Dies kann auch als Indiz dafür gewertet werden, dass viele biologische Schleimablagerungen in der Papierindustrie erst durch die Einwirkung sehr langkettiger Polymere bzw. einem übermäßigem Einsatz dieser Polymere problematische Abmessungen erreichen.

Die vier untersuchten handelsüblichen, als Störstoff- und Schleimverhinderer angebotenen Dispergatoren zeigten auch auf längere Zeit hin durchwegs eine gute bis sehr gute Wirksamkeit gegen die Bildung von biologischen Ablagerungen in der Versuchsanlage (Abbildung 67). Die beste Wirkung wies hier der modifizierte Fettalkohol auf, gefolgt von den Dispergatoren auf Orangerterpenbasis. Die geringste schleimverhindernde Wirkung zeigte der Dispergator auf Glycolsulfatbasis.

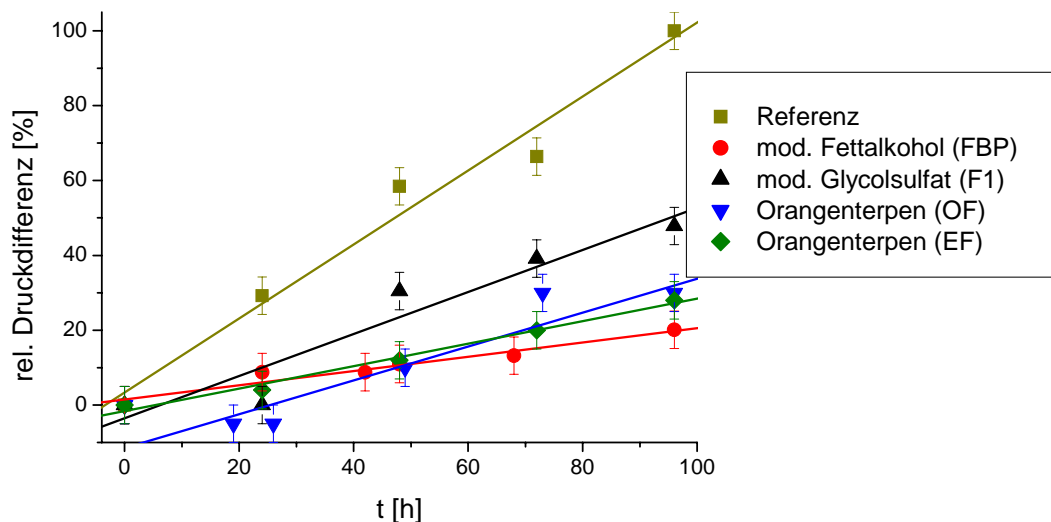


Abbildung 67: Wirkung einiger herkömmlicher Dispergatoren auf die Biofilmbildung. Die Dispergatorkonzentration betrug jeweils 5 ppm.

In Abbildung 68 wird die Wirkung der beiden am besten gegen die Schleimbildung wirksamen modifizierten Polyvinylamine mit der Wirkung der herkömmlichen Dispergatoren verglichen. Man erkennt, dass die Wirksamkeit der neuen Polymere nahe an die Wirksamkeit der schlechteren Dispergatoren heranreicht.

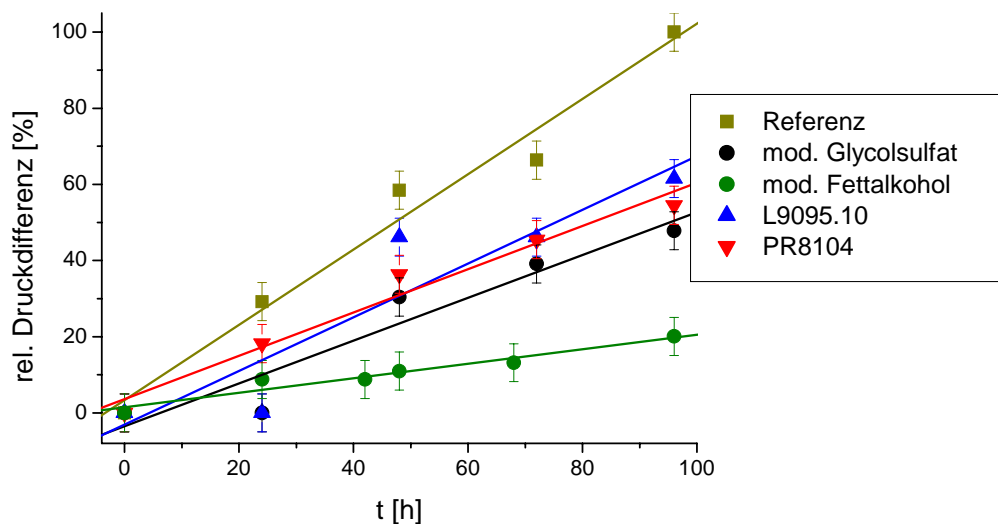


Abbildung 68: Vergleich zwischen dem am schlechtesten gegen eine Schleimbildung wirksamen Dispergator mit den am besten wirksamen Polyvinylaminen.

Modifizierte Polymere besitzen also durchaus das Potential, als Papieradditiv mit schleimverhindernder Wirkung eingesetzt zu werden. Bei der Beurteilung der

biologischen Wirksamkeit muss man berücksichtigen, dass diese polymeren Additive bei der Papierherstellung primär wegen ihrer Retentionswirkung eingesetzt werden, die Dispergatoren (und auch Biozide) aber zusätzlich eingesetzt werden müssen. So kommt man zu dem Schluss, dass durch geschickte Wahl der polymeren Additive Schleimprobleme in Papiermaschinen vermindert oder gar vermieden werden können und gleichzeitig die Dosierung von Dispergatoren und Bioziden vermindert oder gar eingestellt werden kann.

3.11 Einfluss der modifizierten Polymere auf den Papierherstellungsprozess und die Blatteigenschaften

Um zu beurteilen, welchen Einfluss die Modifizierung der polymeren Additive auf deren Wirkung auf die Blattbildung und die Papiereigenschaften hat, wurden auf dem Rapid-Köthen - Blattbildner unter Verwendung der entsprechenden Polymeren Blätter hergestellt.

Untersucht wurden Füllstoffretention, Formation, Opazität sowie die mechanischen Eigenschaften. Zur Beurteilung des Einflusses der Polyvinylamine auf die Blatteigenschaften wurden mit CaCO_3 gefüllte Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80g/m^2 gebildet. Der Füllstoffanteil wurde auf 17.5 % eingestellt. Alle Untersuchungen wurden sowohl mit dem alleinigen Zusatz der Polyvinylamine als auch mit einer Kombination aus den Polyvinylaminen und Polymin SK (PSK), einem industriell häufig als Retentions- und Fixiermittel verwendetem Polyethylenimin durchgeführt. Bei den Versuchen mit PSK wurde zunächst das Polyvinylamin zugegeben und anschließend 0.3% des Polyethylenimins PSK zugesetzt.

3.11.1 Füllstoffretention bei Einsatz der Polyvinylamine

Zur Untersuchung der Füllstoffretention wurden die Polyvinylamine in einer Konzentration von 0,3 % WS bezogen auf die ofentrockene (otro) Feststoffmasse der 80g/m^2 Laborblätter eingesetzt. Die Polyvinylamine zeigen in Abhängigkeit von molarer Masse, Ladungsdichte und Modifikation unterschiedliche Wirkungen auf die Füllstoffretention bei der Blattbildung. Kurzkettige Polyvinylamine wie das Polymer L1595 zeigen keine die Retention erhöhende Wirkung, sie verringern teilweise sogar die Retention auf unter das Niveau des ohne Additive hergestellten Nullblattes (Abbildung 70). Dafür könnte eine kationische Überladung der dispersen Phase als verantwortlich sein. Eine starke Überladung der Partikel scheint allerdings noch nicht vorzuliegen, denn das Zetapotential der Stoffsuspension (Faser- und Füllstoff) mit Polymer liegt bei allen drei Derivaten bei etwa 4 – 5 mV. Selbst bei einer höheren Dosierung erreicht das Zetapotential lediglich Werte von etwa 8 mV (Abbildung 69).

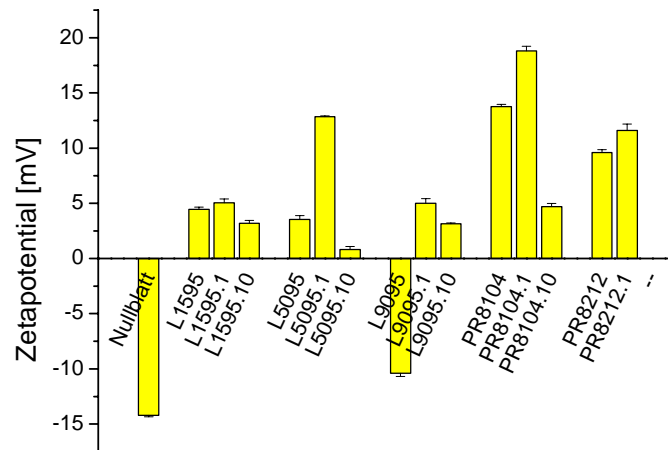


Abbildung 69: Das Zeta-Potential der Faser-/Füllstoffsuspensionen mit den verschiedenen Polyvinylaminen

Die schlechte retendierende Wirkung scheint in diesem Fall durch eine sehr gut dispergierende Wirkung der kleinen, hochgeladenen Polymerteilchen hervorgerufen zu werden. Durch die sehr kurze Kettenlänge schaffen es diese Polyvinylamine nicht, Faser- und Füllstoffteilchen zu verbinden, sondern sorgen durch die hohe, kationische Ladung eher für abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bzw. für eine stabilere Dispersion im Wasser.

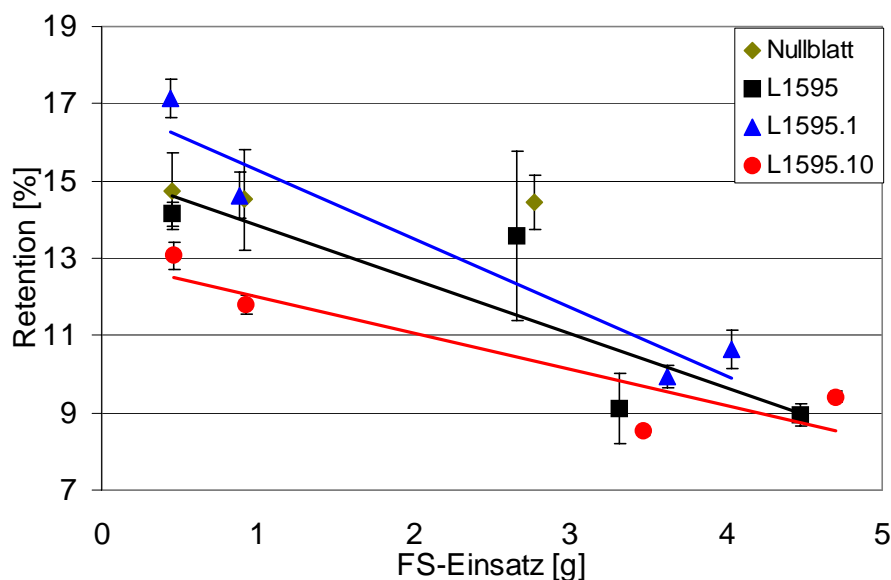


Abbildung 70: Auswirkungen von 0.3% des PVAm L1595 und seinen Modifikationen auf die relative Füllstoffretention bei Einsatz verschiedener Füllstoffmengen.

Der Einfluss der ins Polymer eingebrachten Phosphonsäuregruppen ist bei diesen kurzkettigen Polyvinylaminen gering. Zum Einen kann die Knäuelbildung bei einer

Polymergröße von etwa 230 Monomereinheiten nicht sehr ausgeprägt sein, zum anderen ändert sich die kationische Nettoladung nur wenig.

Bei dem mit 45 kDa etwas größeren Polyvinylamin L5059 und dessen Derivaten sind die Effekte, wie zu erwarten war, deutlicher. Hier können bei Zusatz des nicht und des stark modifizierten Polymers Füllstoffretentionen von 40% erreicht werden. Deutlich geringer fiel die Retentionswirkung der schwach modifizierten Variante L5095.1 aus. Anhand der nahezu gleichen, geringen Viskosität der schwach und der stark modifizierten Form lässt sich hier vermuten, dass beide Polyvinylamine stark verknäuel sind, so dass der starke Unterschied in der Retentionswirkung nicht durch die unterschiedliche Knäuelbildung erklärt werden kann. Betrachtet man dagegen das Zetapotential in Abbildung 69, so ist schnell eine Erklärung gefunden. Die Faser ist durch das Polyvinylamin L5095.1 mit etwa 13 mV stark überladen, mit den beiden anderen Polyvinylaminen dagegen liegt das Zetapotential nur knapp über 0 und somit im optimalen Bereich für Faser – Füllstoffbindungen.

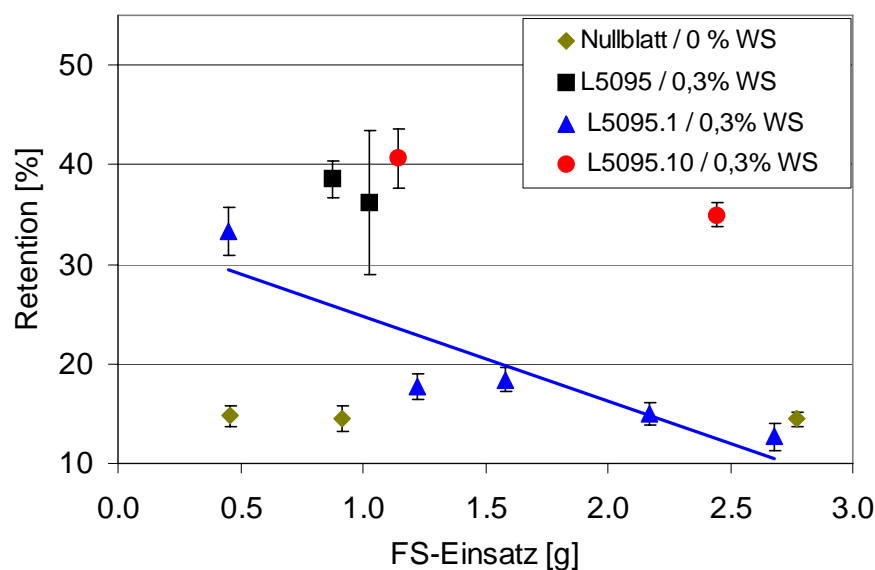


Abbildung 71: Auswirkungen von 0.3% des PVAm L5095 und seinen Modifikationen auf die relative Füllstoffretention bei Einsatz verschiedener Füllstoffmengen.

Bei dem mit 50 kDa nahezu gleich großen Polyvinylamin PR8212 liegen die erreichten Retentionswerte trotz der etwas geringeren kationischen Nettoladung auf gleichem Niveau wie bei den Polymeren L5095 und L5095.10. Allerdings liegt das Zetapotential von etwa 10 mV etwas höher, hier ist vermutlich die zugängliche Ladung des an der Faser adsorbierten Polymers höher.

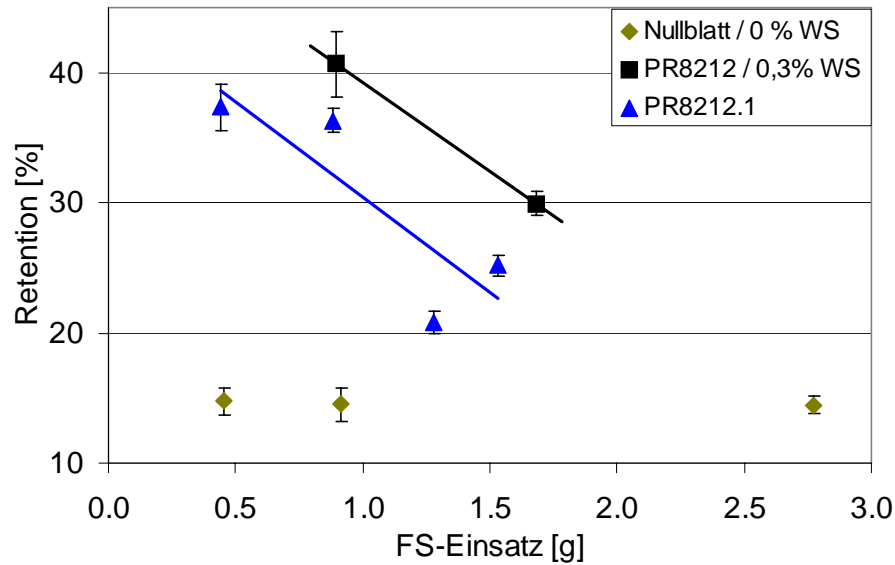


Abbildung 72: Auswirkungen von 0.3% des PVAm PR8212 und seinen Modifikationen auf die relative Füllstoffretention bei Einsatz verschiedener Füllstoffmengen.

Weiter erhöhen lässt sich die Füllstoffretention durch den Einsatz von noch größeren Polyvinylaminen wie dem 340 kDa großen L9095 und dessen Derivate. Bei Einsatz dieser Polyvinylamine lässt sich die Füllstoffretention auf über 70% steigern.

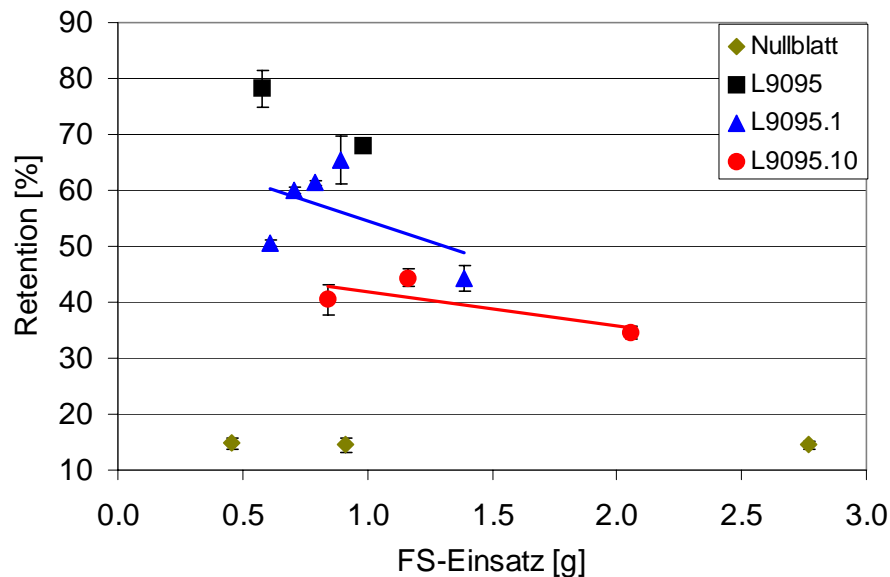


Abbildung 73: Auswirkungen von 0.3% des PVAm L9095 und seinen Modifikationen auf die relative Füllstoffretention bei Einsatz verschiedener Füllstoffmengen.

Bei diesen Polymeren ist der Einfluss der ins Polymer eingebrachten anionischen Phosphonsäuregruppen besonders deutlich. Die höchsten Retentionswerte mit über 70% liefert das nicht modifizierte Polyvinylamin, das schwach modifizierte bewirkt immer noch Retentionswerte zwischen 50 und 65%, wogegen mit der stark

modifizierten Form nur noch Retentionswerte von deutlich unter 50% erreicht werden konnten. Diese deutliche Verschlechterung der retenierenden Wirkung der modifizierten Polyvinylamine liegt an einer starken Verknäuelung und somit einer Verringerung der wirksamen Reichweite der Polymerkette. Die stärkste Knäuelbildung, erkennbar an der geringen Grenzviskositätszahl von etwa 500 mL/g, und damit die kleinste Reichweite und schlechteste Retentionswirkung zeigt das hochmodifizierte Polymer L9095.10. Dem folgt die schwach modifizierten Form mit einer bei einer Grenzviskositätszahl von 720 mL/g nicht ganz so starken Knäuelung. Die höchste Grenzviskositätszahl von 1320 mL/g und damit die gestreckteste Form besitzt das nicht modifizierte Polymer, das auch die höchste Retention bewirkt. Ein genau entgegengesetzter Trend lässt sich bei dem – in seiner nicht modifizierten Form nur schwach kationischen – Polyvinylamin PR8104 beobachten, das mit 400 kDa eine nur etwas größere molare Masse besitzt.

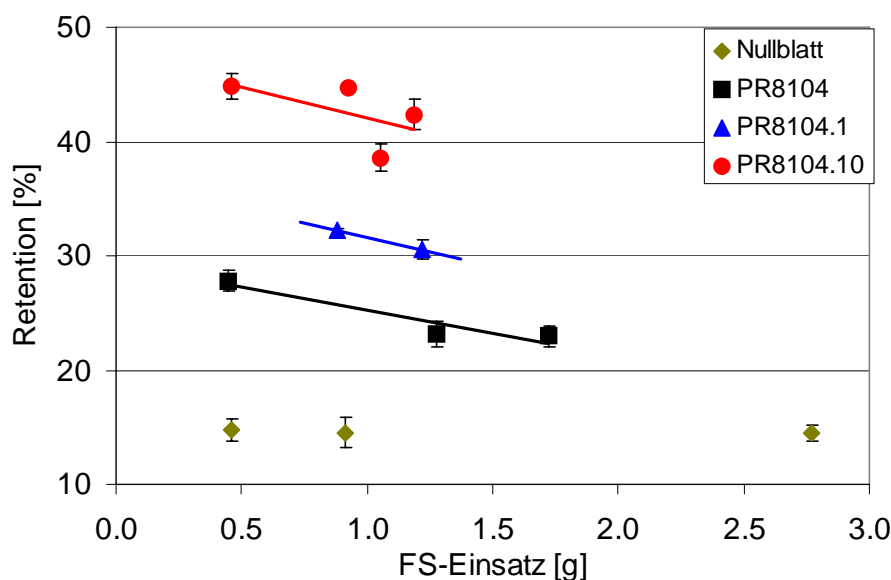


Abbildung 74: Auswirkungen von 0.3% des PVAm PR8212 und seinen Modifikationen auf die relative Füllstoffretention bei Einsatz verschiedener Füllstoffmengen.

Bei diesen Polymeren zeigt die phosphonsäurefreie Form mit einer Füllstoffretention von etwa 25% die geringste retenierende Wirkung. Eine mit knapp über 30% etwas höhere Füllstoffretention bewirkt der Zusatz der schwach modifizierten Form, während das stark modifizierte Polymer eine mit 40 – 45% deutlich höhere retenierende Wirkung besitzt. Die Füllstoffretention bei Zusatz des Polymers PR8104 bleibt trotz der etwas größeren Kettenlänge deutlich hinter der Wirkung des Polyvinylamins L9095 zurück. Der Grund ist hier in der unterschiedlichen Ladung der Polyvinylamine zu suchen: L9095 und seine Modifikationen besitzen eine hohe

kationische Ladung, PR8104 ist mit 2.41 meq/g nur schwach kationisch. Dadurch bietet PR8104 nur wenig Anknüpfungspunkte an die anionische Faseroberfläche bzw. an Füllstoffpartikel. Bei der schwach modifizierten Form dagegen ist die Ladungsdichte auf 3.92 meq/g gestiegen, was zum Einen zu einer leichten Streckung der Polymerkette führt – die Grenzviskositätszahl liegt mit 790 mL/g auf ähnlichem Niveau wie die des nicht modifizierten Polymers (780 mL/g). Zum Anderen ist durch die größere Anzahl kationischer Ladungen eine bessere Anbindung an Faser- und Füllstoffoberfläche möglich.

Die hoch modifizierte Form zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Polyvinylamin L9095.10. Die Grenzviskositätszahl ist bei beiden Polyvinylaminen nahezu gleich (504 bzw. 414 mL/g), auch die Ladungsdichten unterscheiden sich nur um 0.7 meq/g. Deshalb verwundert hier auch nicht, dass beide Polymere zu einer nahezu gleichen Füllstoffretention von 40 – 45% führen.

3.11.2 Füllstoffretention bei Einsatz einer Kombination aus Polyvinylamin und Polymin SK

Das Polyethylenimin PSK bewirkt unter den Versuchsbedingungen bei einem Einsatz von 0.3% bezogen auf das trockene Blattgewicht eine Retention von etwa 50 %. Versetzt man die Fasersuspension vor Zugabe des Polyethylenimins zusätzlich noch mit einem hochkationischen Polyvinylamin, so kann es zur Beeinträchtigung der Wirkung des Retentionsmittels kommen. Dies kann durch Überladung der Faser, durch site – blocking – Effekte oder andere Wechselwirkungen zwischen Faser, Füllstoff und polymeren Zusätzen hervorgerufen werden.

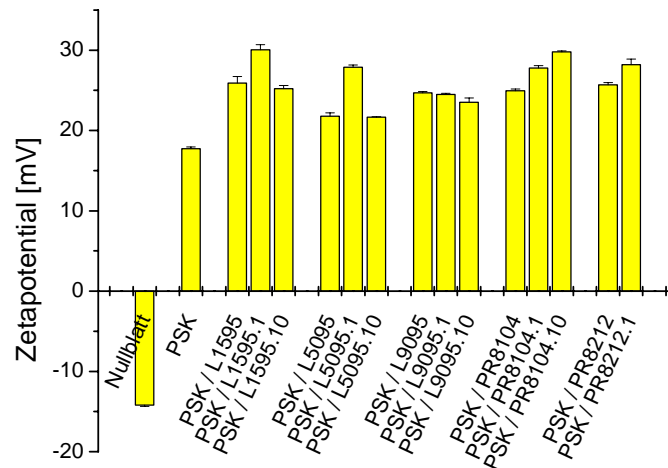


Abbildung 75: Der Zeta-Potential der Faser-/Füllstoffsuspensionen mit den verschiedenen Polyvinylaminen in Kombination mit einem Polyethylenimin.

Betrachtet man zunächst den Einfluss des kürzesten, hochkationischen Polyvinylamins auf das Retentionsmittel Polymin SK, so stellt man eine drastische Verringerung der Füllstoffretention auf das Niveau der polymerfreien Probe fest (Abbildung 76).

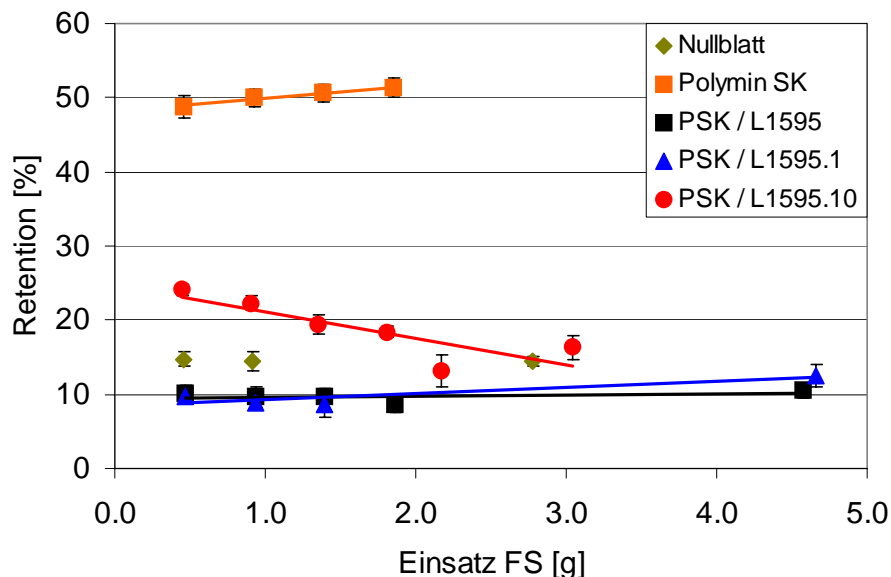


Abbildung 76: Die Füllstoffretention bei Verwendung einer Kombination von 0.3 % Polymin SK und 0.3 % PVAm L1595 sowie dessen Derivate

Die Faser ist bei dieser Kombination mit einem Zetapotential von 25 – 30 mV stark um- und überladen (Abbildung 75). Da das Polyvinylamin vor dem Polyethylenimin zugegeben wurde, zieht zunächst das Polyvinylamin auf Faser- und Füllstoffteilchen auf und blockiert so die Oberfläche für das ebenfalls kationisch geladene PSK. Durch

die geringe Größe des Polyvinylamins kann dieses nur schlecht verbrückend wirken, aber durch die hohe kationische Ladung eine dispergierende Wirkung besitzen. Aber schon das mit einer molaren Masse von etwa 45 kDa nur wenig größere Polyvinylamin L5095 führt in seiner unmodifizierten Form und in der hoch modifizierten Form L5095.10 in Kombination mit dem Polyethylenimin PSK zu keiner nennenswerten Veränderung im Retentionsverhalten (Abbildung 77). Die Füllstoffretention liegt knapp über der Retention, die der Zusatz von 0.3% von PSK bewirkt. Anders verhält sich das schwach modifizierte Derivat L5095.1. Der Einsatz der Kombination PSK / L5095.1 führt zu einer Füllstoffretention knapp über der Eigenretention des Füllstoffs. Dies lässt sich durch die starke Überladung der Faser erklären, das Zetapotential ist bei dieser Kombination mit 27.9 mV etwa 6 mV höher als das der Suspensionen mit den anderen Derivaten.

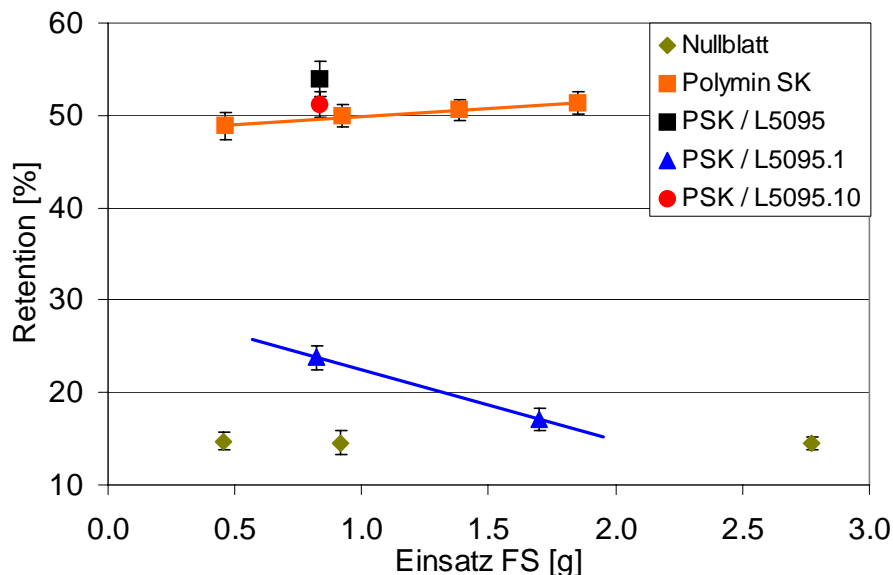


Abbildung 77: Die Füllstoffretention bei Verwendung einer Kombination von 0.3 % Polymin SK und 0.3 % PVAm L5095 sowie dessen Derivate

Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei den Versuchen ohne PSK gemacht, hier bewirkte der Zusatz von L5095.1 eine deutlich schlechtere Retention als bei der nicht- und der hochmodifizierten Form. Auch bei diesen Versuchen führte dieses Polyvinylamin bei einer Dosierung von 0.3% zu dem höchsten Zetapotential. Die hohe kationische Ladung auf der Faser führt auch dazu, dass weniger Polyethylenimin auf die Faser aufzieht. Anionische Bereiche der Faser werden durch das kleinere, hoch kationische Polyvinylamin für das Polyethylenimin blockiert. Auch das mit einer molaren Masse von etwa 50 kDa etwa gleich große Polyvinylamin PR8212 zeigt sowohl in seiner nicht- und seiner schwach modifizierten Form einen

ähnlichen Effekt bei der Kombination mit PSK wie das PVAM L5095.1 (Abbildung 78). Die Füllstoffretention liegt hier mit 20 - 25 % ebenfalls nur leicht über der Eigenretention des Calciumcarbonats. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls wieder durch die starke Überladung der Faser durch das Polyvinylamin in Kombination mit PSK erklären. Das Zetapotential ist mit 25.7 mV bzw. 28.2 mV bei der modifizierten Form sehr hoch. Auch bei diesem Polyvinylamin wurde bereits bei den Versuchen ohne PSK eine mit einem Zetapotential von 9.6 mV bzw. 11.2 mV bei der modifizierten Form deutliche Überladung der Faser festgestellt, was die Anbindung von PSK erschwert und eine dispergierende Wirkung erzeugt.

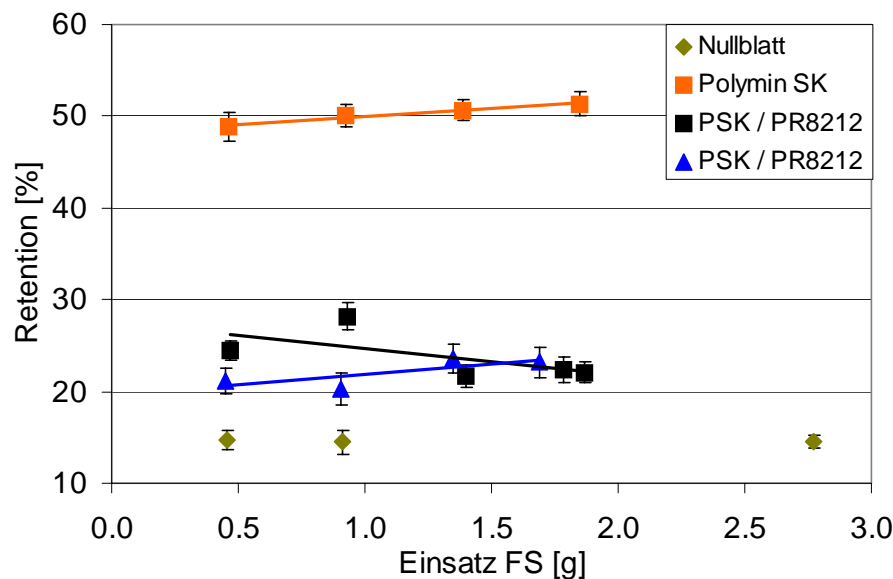


Abbildung 78: Die Füllstoffretention bei Verwendung einer Kombination von 0.3 % Polymine SK und 0.3 % PVAM PR8212 sowie dessen Derivate

Das Polyvinylamin L9095 zeigte eine gute retenierende Wirkung, die Füllstoffretention beträgt bis zu 80%, wobei hier die Füllstoffretention mit zunehmendem $-PO(OH)_2$ - Anteil abnahm (Abbildung 73). Dieser Trend spiegelte sich beim Einsatz einer Kombination mit dem Polyethylenimin PSK nicht wieder (Abbildung 79). Hier wurde durch den Einsatz der schwach modifizierten Form L9095.1 die höchste Retention von über 60% erreicht. Die Füllstoffretention mit den Kombinationen von PSK und nicht- bzw. hochmodifizierter Form liegt nur wenig unter der Retention nur mit PSK. Die im Vergleich zu den Versuchen nur mit dem Polyvinylamin geringere Retention ist auch hier wieder auf eine starke Überladung der Faser zurückzuführen.

Die Unterschiede in der Retentionswirkung können in diesem Fall nicht mit einem unterschiedlichen Zetapotential der Stoffsuspension erklärt werden, das Zetapotential aller dieser Suspensionen liegt zwischen 23.5 mV und 24.7 mV.

Die deutlich bessere Füllstoffretention bei der Kombination PSK / L9095.1 im Vergleich zu den beiden anderen Derivaten lässt sich durch einen site – blocking – Effekt erklären, wodurch die Faser zwar auch überladen wird, aber nicht für das PSK blockiert wird. Das – wie aus der Grenzviskositätszahl erkennbar (Tabelle 2) – leicht geknäuelte Polymer scheint die richtige „Größe“ und Ladung für ein effektives site – blocking zu besitzen, so dass das Polyethylenimin in Form von Loops oder Tails auf der Faser aufziehen kann und trotz der starken Überladung noch für eine recht gute Retention sorgt.

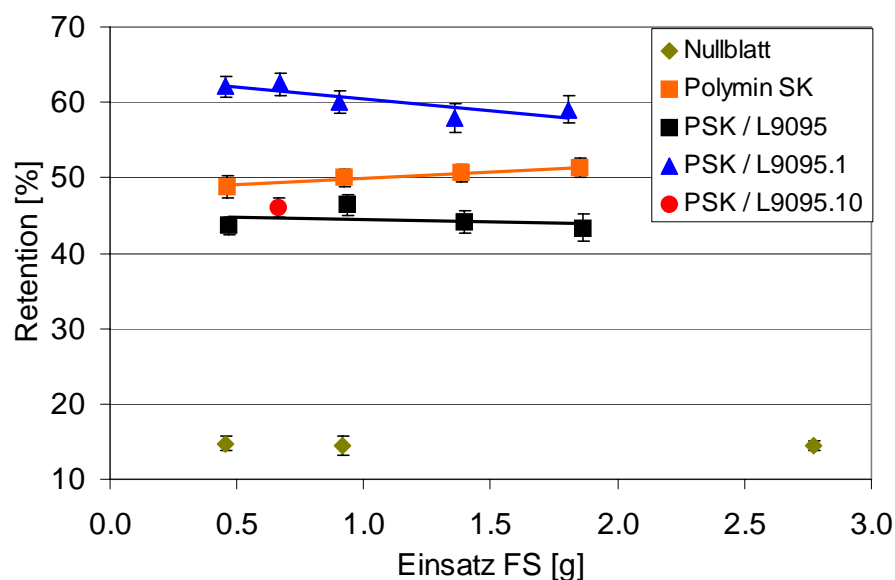


Abbildung 79: Die Füllstoffretention bei Verwendung einer Kombination von 0.3 % Polymine SK und 0.3 % PVAm L9095 sowie dessen Derivate

Während sich die Retentionswirkung des Polyethylenimins durch Kombination mit den Polyvinylaminen L9095 und Derivaten nicht nennenswert verringerte, bewirkte eine Kombination mit den annähernd gleich großen Polyvinylaminen PR8104 und Derivaten eine deutliche Reduzierung der retenierenden Wirkung (Abbildung 80).

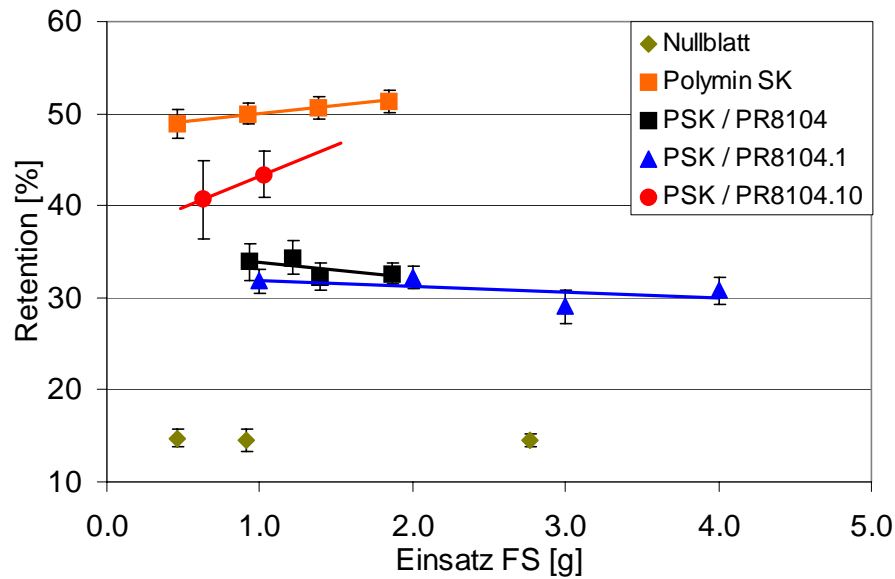


Abbildung 80: Die Füllstoffretention bei Verwendung einer Kombination von 0.3 % Polymin SK und 0.3 % PVAm PR8104 sowie dessen Derivate

Mit einer Füllstoffretention von etwas mehr als 40% schneidet hierbei die hoch modifizierte Form gegenüber den beiden anderen Derivate am besten ab, obwohl bei dieser Kombination die Faser mit einem Zetapotential von 29.8 mV am stärksten überladen ist. Gleichzeitig bewirkt die hochmodifizierte Form die geringste Luftdurchlässigkeit der Blätter (~ 1500 mL/min) bei unveränderter Rohdichte. Dies weist auf die Bildung kleinerer Poren hin, wodurch bei der Blattbildung mehr Füllstoffe zurückgehalten werden. Die beiden anderen Derivate bewirken eine mit ~ 2300 mL/min deutlich höhere Luftdurchlässigkeit bei gleicher Rohdichte, was auf größere Poren hindeutet.

3.12 Optische Eigenschaften

3.12.1 Opazität

Die Opazität änderte sich durch den Einsatz der unterschiedlichen Polyvinylamine bzw. der Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin nur wenig. Die größten Abweichungen in der Opazität werden durch die geringfügig unterschiedlichen Füllstoffgehalte der Laborblätter hervorgerufen, so dass ein möglicher, geringer direkter Effekt der Polymere in den Schwankungen verschwindet. Wie man aus Tabelle 3 entnehmen kann, steigt die Opazität der Papiere mit steigendem Füllstoffgehalt an.

Tabelle 3: Einfluss der verschiedenen Polymere auf die Opazität

Eingesetztes PVAm 0.3%	Füllstoffgehalt [%]	Opazität [%]	Füllstoffgehalt [%]	Opazität [%] in Kombination mit 0.3% PSK
ohne	17,39	87.76	--	87.76
nur PSK	--	--	15.31	88.76
L1595	17.21	89.82	20.16	90.89
L1595.1	18.28	89,29	23.08	92.53
L1595.10	18.58	88.93	19.92	90.27
L5095	15.75	90.29	18.95	89.64
L5095.1	14.91	88.14	13.20	87.04
L5095.10	19.43	89.98	18.27	89.11
PR8212	20.38	89.09	17.24	89.18
PR8212.1	16.50	88.58	16.76	89.16
L9095	18.22	91.25	21.01	91.08
L9095.1	17.96	89.82	17.72	89.92
L9095.10	14.73	87.52	13.47	86.77
PR8104	17.65	87.91	17.53	89.26
PR8104.1	16.28	85.25	16.10	88.55
PR8104.10	17.39	88.85	18.59	89.42

Tendenziell lässt sich sagen, dass kleinere Polyvinylamine die Bildung von Laborblättern mit etwas höherer Opazität bewirken als die größeren Polyvinylamine.

Dies ist bedingt durch die dispergierende Wirkung der kleinen Polykationen, was durch die dadurch entstehenden kleineren Flocken zu einer geringfügig höheren Opazität führt.⁹⁹

In Tabelle 3 sind die Füllstoffgehalte und die Opazitäten der Laborblätter aufgelistet.

3.12.2 Formation

Die Formation war bei allen mit den Polyvinylaminen und den Kombinationen aus Polyvinylamin und Polyethylenimin gebildeten Laborblättern gut bis sehr gut, die Papiere wiesen eine gleichmäßige Struktur auf. Tendenziell lagen die Formationsindices der mit der Polymerkombination mit PSK hergestellten Blätter etwas höher als bei den nur mit Polyvinylamin hergestellten. Der Zusatz des Polyethyleminins verschlechterte die Formation also etwas. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die gemessenen Formationsindices.

Tabelle 4: Einfluss der verschiedenen Polymere auf die Formation

Eingesetztes PVAm 0.3%	Formationsindex	Formationsindex mit 0.3% Polymin SK
ohne	2,12	--
nur PSK	--	2.22
L1595	2.14	2.58
L1595.1	2.21	2.44
L1595.10	2.04	2.30
L5095	1.93	2.19
L5095.1	2.30	2.23
L5095.10	2.60	2.19
PR8212	2.38	2.44
PR8212.1	2.22	2.09
L9095	2.87	3.06
L9095.1	2.69	2.84
L9095.10	2.32	2.38
PR8104	1.96	2.30
PR8104.1	1.79	2.20
PR8104.10	2.27	2.31

Eine besonders gute Formation zeigen vor allem die kleinen, hochgeladenen Polyvinylamine. Diese bewirken in der verwendeten Konzentration eine deutliche Umladung der Faser und somit eine gewisse Dispergierung, was die Bildung kleinerer Flocken zur Folge hat. Kleinere, kompakte Flocken verteilen sich bei der Entwässerung der Stoffsuspension gleichmäßiger, was zu einer gleichmäßigeren Blattstruktur führt.

Die erstaunlich gute Formation bei Verwendung der nicht- und der schwach modifizierten Derivate des größten untersuchten Polyvinylamins überrascht zunächst, da große Polymere eher zur Flockenbildung neigen als kleinere. Diese Polymere besitzen eine relativ geringe kationische Ladung von nur 2.41 bzw. 3.92 meq/g, zudem sind diese Polymere recht stark geknäuelte, wie man gerade bei der nicht modifizierten Form aus der niedrigen Grenzviskositätszahl in Tabelle 2 erkennen kann.

Betrachtet man nun die Formation mit dem nahezu gleich großen, aber hoch kationischen Polyvinylamin L9095 und seinen etwa gleich hoch geladenen Modifikationen, so wird der Einfluss der Modifizierung bzw. Knäuelung auf die Formation deutlich. Mit steigendem Substitutionsgrad sinkt der Formationsindex (Abbildung 81). Dieser Effekt ist auch bei anderen Polyvinylaminen zu beobachten. Durch die anionische Ladung (bzw. den intramolekularen Salzeffekt) im Polymer werden die Knäuel kontrahiert, wodurch zum Einen der wirksame Radius des Polymers abnimmt, und zum Anderen kationische Ladungen im Innern des Knäuels abgeschirmt werden und so nicht mehr für Faser – Faser - oder Faser – Füllstoff - Wechselwirkungen zur Verfügung stehen.

Das einzige untersuchte Polyvinylamin, das diesem Trend nicht folgte, war das Polyvinylamin L5095 und dessen Derivate. Hier wurde die Formation mit steigendem Substitutionsgrad schlechter, obwohl die Derivate eine nur sehr kleine Grenzviskositätszahl von 70.8 bzw. 80.6 mL/g aufweisen, also stark geknäuelte sind und somit eine geringere Reichweite für Faser – Faser – Bindungen besitzen. Bei diesem Polymer ist anscheinend das Verhältnis von Knäuelgröße und Ladungsdichte besonders günstig für die Ausbildung großer Flocken, die sich negativ auf die Formation des Blattes auswirken. Vorstellbar ist, dass durch die geringe Größe des Polymerknäuels auf der Faseroberfläche trotz kationischer Nettoladung der mit Polymer beladenen Faser noch anionisch geladene Bereiche der Faser zugänglich

für Wechselwirkungen mit kationischen Bereichen anderer Fasern sind, also wie Schlüssel und Schloss zusammen passen.

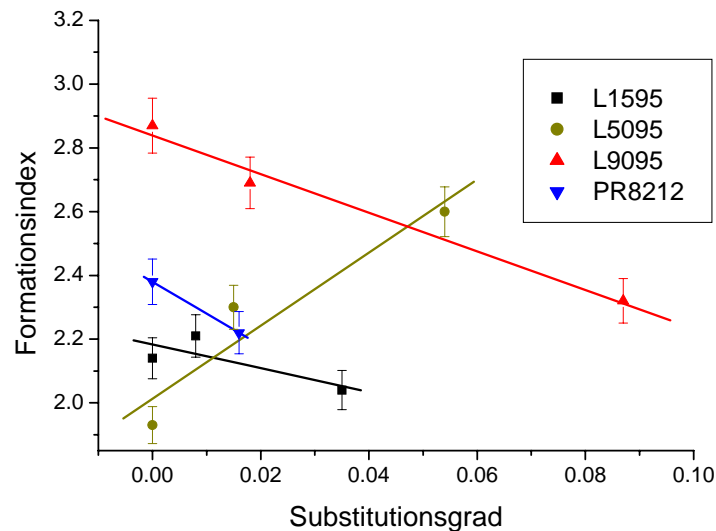


Abbildung 81: Die Formation in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad der Polyvinylamine. Der Fehler wurde auf 3% des Wertes geschätzt.

Der gleiche Trend, teilweise etwas ausgeprägter, war auch bei den Blättern, die mit einer Kombination aus dem Polyethylenimin SK und den Polyvinylaminen hergestellt wurden, zu beobachten (Abbildung 82). Die Formation war durch eine bessere Flockenbildung mit der Polymerkombination etwas schlechter, aber auch hier wurde die Formation der Blätter mit steigendem Substitutionsgrad besser. Dies lässt sich wieder auf den geringeren wirksamen Radius der modifizierten Polyvinylamine zurückführen, wodurch die verbrückende Wirkung der Polymere abnimmt.

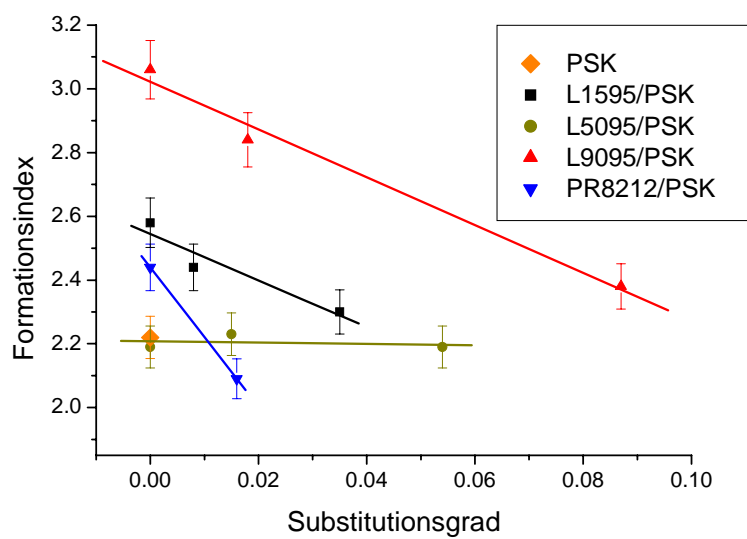


Abbildung 82: Die Formation in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad der Polyvinylamine in Kombination mit Polymin SK. Der Fehler wurde auf 3% des Wertes geschätzt.

3.13 Mechanische Eigenschaften

Zur Beurteilung des Einflusses der neuen, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers wurde die Reißlänge der mit diesen Polymeren gebildeten Papiere untersucht. Die Reißlänge wurde an Laborblättern gemessen, die mit einem Polymerzusatz von 0,1 %, 0,3 % und 0,5 % WS bezogen auf die ofentrockene (otro) Feststoffmasse der 80 g/m² Laborblätter gebildet wurden. Zusätzlich wurden Versuche mit dem Zusatz von 0.3% eines Polyethylenimins, Polymin SK, in Kombination mit 0.3% Polyvinylamin durchgeführt. Alle Polyvinylamine mit Ausnahme des mit einer molaren Masse von etwa 10 kDa sehr kurzkettigen Polyvinylamins L1595 und dessen Derivaten führten zu einer Erhöhung der Reißlänge. Eine Erhöhung der Polyvinylaminmenge führte durchweg zu einer Steigerung der Reißfestigkeit. Das Polyvinylamin scheint als „Haftvermittler“ zwischen den Zellstofffasern zu wirken, was sich leicht durch die festere Wasserstoffbrückenbindung zu den Aminogruppen des Polymers im Vergleich zu den OH-Gruppen der Cellulose erklären lässt.¹⁰⁰

Das sehr kurzkettige Polyvinylamin L1595 und dessen Derivate bewirkten nur geringe Änderungen in der Reißlänge der Laborblätter (Abbildung 83).

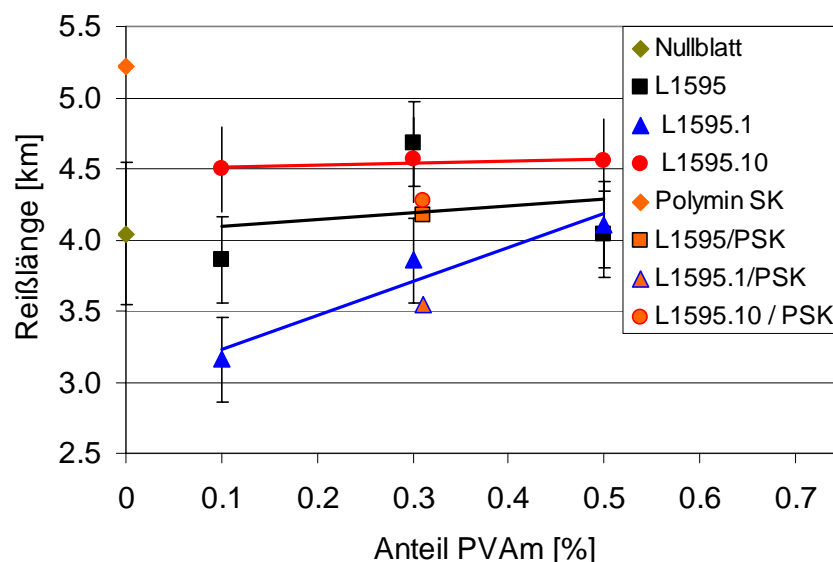


Abbildung 83: Reißlänge der mit L1595 und dessen Derivaten gebildeten Papiere, teils auch mit Zusatz von 0.3% Polymin SK

Diese Polymere bewirken kaum eine Steigerung der Reißlänge, durch das schwach modifizierte Derivat sinkt die Reißlänge sogar noch unter den Wert des polymerfrei hergestellten Nullblattes. Das Polymer scheint sehr fest auf der Faseroberfläche

aufzuziehen und Wechselwirkungen zwischen den Fasern zu verhindern. Möglicherweise liegt das auf der Faseroberfläche adsorbierte, hoch kationische Polymer hauptsächlich in der Train – Konformation vor, so dass die Oberfläche großflächig bedeckt wird. Dadurch werden auch anionische Gruppen abgeschirmt und so Wechselwirkungen mit der mit dem kationischen Polymer bedeckten Oberfläche anderer Fasern verhindert. Dafür spricht auch, dass der Zusatz des Polyethylenimins SK hier keine nennenswerten Veränderungen in der Reißlänge mehr bringt, obwohl dieses Polymer allein die Reißlänge im Vergleich zum Nullblatt drastisch steigert. Das ebenfalls kationische Polyethylenimin kann in Kombination mit den kurzkettigen Polyvinylaminen nicht mehr an der durch die Polyvinylamine kationisierten Faser adsorbieren, die Oberfläche ist blockiert.

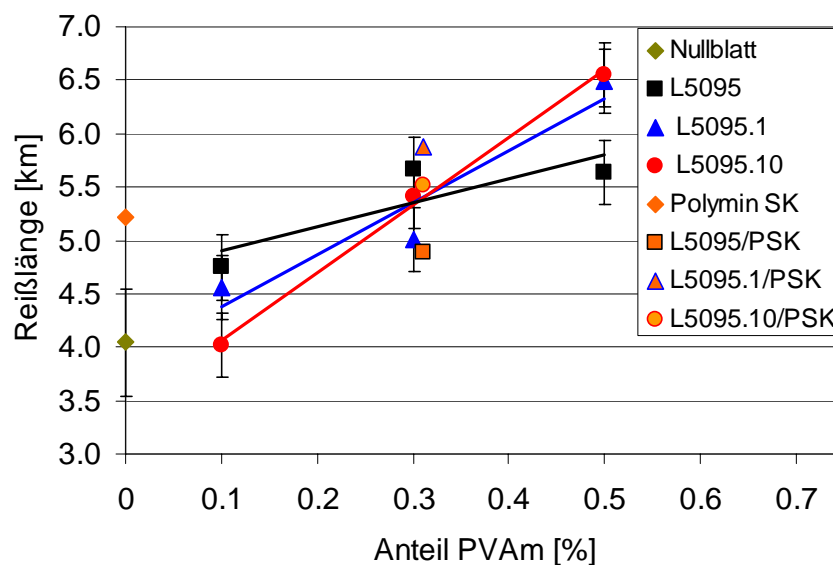


Abbildung 84: Reißlänge der mit L5095 und dessen Derivaten gebildeten Papiere, teils auch mit Zusatz von 0.3% Polymine SK

Das mit einer molaren Masse von 45 kDa noch relativ kurzkettige Polyvinylamin L5095 und dessen Derivate führten durchwegs zu einer Steigerung der Reißlänge (Abbildung 84). Hier zeigte sich der größte Festigkeitszuwachs bei geringer Polymerdosierung bei der nicht derivatisierten Form, was an der geringeren Verknäuelung des Polymers in Vergleich zu seinen Derivaten liegt. Bei höheren Polymerkonzentrationen dreht sich dieser Effekt um, hier bewirken die Derivate die größte Reißfestigkeit. Eine Erklärung hierfür ist wieder die stärkere Verknäuelung der Derivate. Das nicht derivatisierte Polymer bedeckt die Faseroberfläche großflächig und blockiert diese somit teilweise durch seine kationische Ladung für Faser – Faser - Interaktionen. Durch die stärkere Knäuelung der Derivate beanspruchen

diese weniger Platz auf der Faseroberfläche. Die Polyvinylamine beeinflussen die Wirkung des Polyethylenimins SK kaum, lediglich bei der Kombination mit dem nicht modifizierten Polyvinylamin sinkt die Reißlänge etwas ab, was sich wieder durch eine leichte Blockierung der Oberfläche durch das Polyvinylamin erklären lässt.

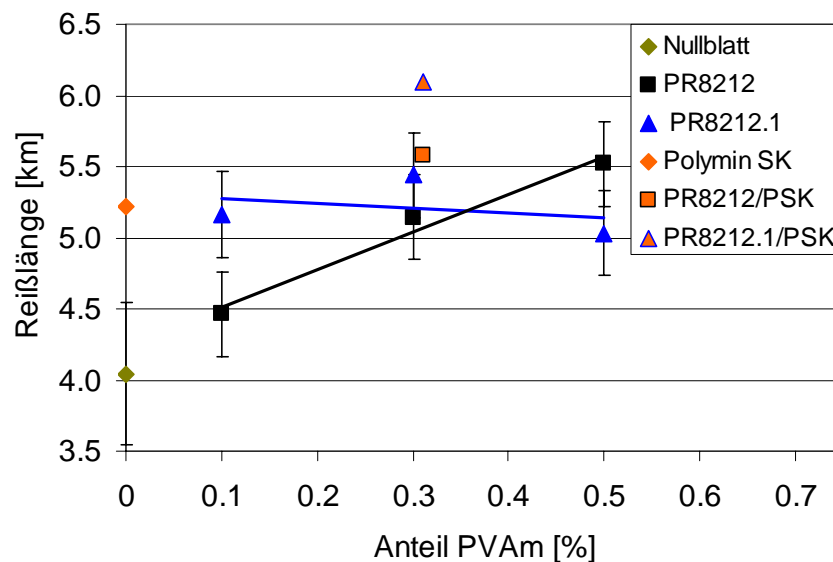


Abbildung 85: Reißlänge der mit PR8212 und dessen Derivaten gebildeten Papiere, teils auch mit Zusatz von 0.3% Polymin SK

Bei dem mit einer molaren Masse von etwa 50 kDa annähernd gleich großen Polyvinylamin PR8212 und seinem Derivat PR8212.1 liegt die Steigerung der Reißlänge auf einem ähnlichen Niveau wie bei dem Polymer L5095. Hier fällt die Reißlänge bei der Kombination von PR8212 mit dem Polyethylenimin SK höher aus. Dies deutet auf eine geringere Blockierung der Oberfläche durch eine stärkere Knäuelung hin. Diese Vermutung wird durch die stark unterschiedliche Grenzviskositätszahl der beiden Polyvinylamine bestätigt (Tabelle 2).

Setzt man zur Blattbildung das Polyvinylamin L9095 oder dessen Derivate ein, so erhält man eine deutliche Steigerung der Festigkeit (Abbildung 86). Das mit einer molaren Masse von 340 kDa zweitlängste eingesetzte Polymer kann durch seine Größe und die hohe kationische Ladung verbrückend zwischen den Zellstofffasern wirken.

Auffällig bei diesen Polymeren ist, dass die Blätter mit dem schwach modifizierten Derivat deutlich höhere Festigkeiten erreichten als die mit den beiden anderen Derivaten. Bei diesem Polymer L9095.1 scheint die Knäuelkonformation eine für die Festigkeit besonders günstige Form auf der Faseroberfläche anzunehmen. Dieses Verhalten zeigen auch die Kombinationen aus Polyvinylamin und Polyethylenimin,

wobei hier der Unterschied zwischen nicht- und hochmodifizierter Form deutlicher ist. Die höchste Festigkeit bewirkt das schwach modifizierte Derivat, gefolgt vom hoch modifizierten und vom nicht derivatisierten Polymer.

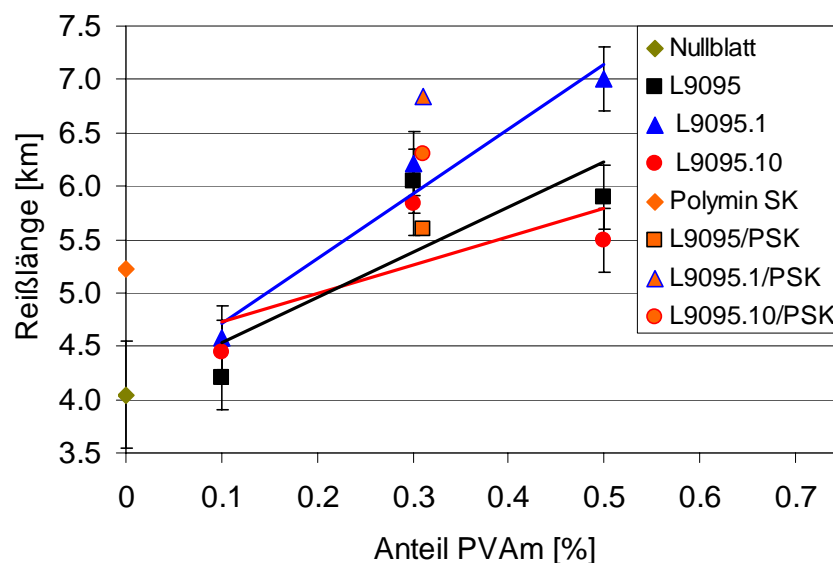


Abbildung 86: Reißlänge der mit L9095 und dessen Derivaten gebildeten Papiere, teils auch mit Zusatz von 0.3% Polymin SK

Die mit dem mit einer molaren Masse von 400 kDa größten untersuchten Polyvinylamin gebildeten Blätter zeigten eine deutliche Tendenz in der Festigkeit in Abhängigkeit von der Derivatisierung.

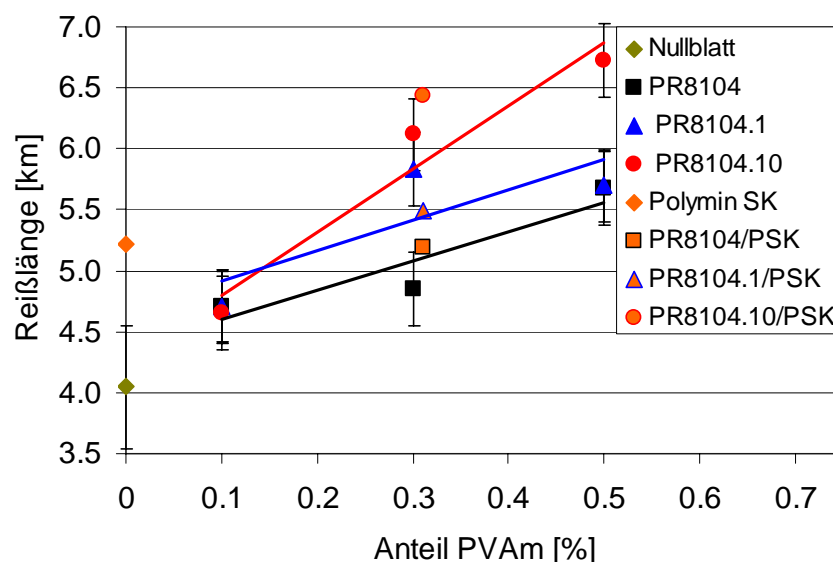


Abbildung 87: Reißlänge der mit PR8104 und dessen Derivaten gebildeten Papiere, teils auch mit Zusatz von 0.3% Polymin S

So zeigten die Blätter, die mit dem nicht veränderten Polymer gebildet wurden, die geringste Festigkeit, die größte Reißlänge wiesen die mit dem hoch modifizierten

Polyvinylamin PR8104.10 hergestellten Papiere auf. Diese Tendenz ist durch die bei diesen Polymeren stark unterschiedliche, kationische Ladungsdichte zu erklären. Das mit 2.41 meq/g schwach kationische Polyvinylamin PR8104 besitzt durch die geringe Zahl kationischer Gruppen nur wenige Möglichkeiten, Wechselwirkungen mit der anionischen Faseroberfläche einzugehen. Die Ladungsdichte nimmt aber mit steigender Derivatisierung bis auf einen Wert von 9.3 meq/g bei dem hoch modifizierten Polymer PR8104.10 zu. So stehen mehr kationische Gruppen für Wechselwirkungen zwischen Faser – Polymer – Faser zur Verfügung, die Festigkeit des Papierblattes erhöht sich.

4 Experimenteller Teil

4.1 Ausgangsmaterialien

Sämtliche Reagenzien wurden, wenn nicht anders erwähnt, in der Qualität „zur Analyse“ von Fluka und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.1.1 Polymere

Sämtliche verwendeten Polymere sind handelsübliche Produkte der BASF AG.

Die Polyvinylamine Catiofast PR8104 und Catiofast PR8212 sind speziell für die Papierindustrie als Fixier- und Retentionsmittel angebotene Produkte.

Die Polyvinylamine Lupamin 1595 (Kürzel: L1595), Lupamin 5095 (Kürzel: L5095) und Lupamin L9095 (Kürzel: L9095) sind nahezu komplett hydrolysierte Polyvinylamine, die für allgemeine Anwendungen angeboten werden. Die Polymere lagen als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 9.5 – 32.2% vor.

Das als Retentionsmittel angebotene Polyethylenimin SK (PSK) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Sämtliche Polyvinylamine wurden vor Verwendung durch Dialyse gegen deionisiertes Wasser (deion. Wasser) gereinigt, um niedermolekulare Verunreinigungen abzutrennen. Dialysiert wurde über 24 Stunden, verwendet wurde ein Dialysierschlauch mit einer Trenngrenze von 12 kDa von Visking.

Die Polymere wurden nach der Dialyse in wässriger Lösung bei 4°C aufbewahrt. Der Feststoffgehalt der Lösungen variiert zwischen 6.5 und 26%.

Die Ladungsdichten der dialysierten Polymere wurden mittels Polyelektrolyttitration in neutraler Lösung bei einer Leitfähigkeit von 0.8 mS bestimmt.

Zur Dosierung der polymeren Additive bei der Blattbildung wurde die Polymerlösung auf 2.4 g/L verdünnt. Vor der Verwendung wurde die Lösung mindestens eine Stunde gerührt.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die verwendeten Polyvinylamine.

Tabelle 5: Übersicht über die verwendeten Polyvinylamine

Polymer	MW [kDa]	Feststoffgehalt Handelsware [%]	Feststoffgehalt dialysiert [%]	Ladungsdichte [meq/g]
L1595	10	32.2	26.8	9.7
L5095	45	23.1	8.8	11.88
L9095	340	21.0	6.5	12.76
PR8212	50	32.1	8.2	2.41 (1.2)*
PR8104	400	14.1	15.1	9.55 (13.5)*
Polymin SK	1200	23	--	5.77 (6.5)*

* in Klammern die vom Hersteller angegebene Ladungsdichte

4.1.2 Dispergatoren

Die verwendeten Dispergatoren sind handelsübliche Produkte, die als Additiv für die Papierherstellung angeboten werden.

Die Orangerterpene werden als Dispersion unter der Bezeichnung Tallofin OF und Tallofin EF von der Firma Ashland angeboten. Von der Firma Ökophil stammen das Glycolsulfat unter dem Handelsnamen Oekodisp F1 und der modifizierte Fettalkohol unter dem Namen Oekodisp FBP. Die Dispergatoren wurden entsprechend den Vorgaben des Herstellers (5 ppm) dosiert.

4.1.3 Zellstoff

In dieser Arbeit wurde ein handelsüblicher Armierungszellstoff der Firma Stora Enso verwendet, der aus einer Mischung von 80% Kiefernulfat- und 20% Fichtensulfatzellstoff besteht. Der Zellstoff ist elementarchlorfrei gebleicht.

4.1.4 Füllstoff

In dieser Arbeit kam als Füllstoff ausschließlich gemahlenes Calciumcarbonat zum Einsatz. Die Korngröße dieses Füllstoffs liegt zu 50% unter 2 μm , der Weißgrad liegt bei etwa 93%.¹⁰¹ Der Füllstoff wurde von der Omya GmbH, Gummern, unter der Bezeichnung „Hydrocarb“ 50 bezogen.

4.2 Ankergruppen und Modifizierung der Polymere

4.2.1 3-Brompropanphosphonsäure

In einem Zweihalskolben mit Claisen-Aufsatz und Tropftrichter wurde 1,3-Dibrompropan (101 g, 0.5 mol) vorgelegt und im Ölbad (170°C) erhitzt. Unter starkem Rühren wurde tropfenweise Triethylphosphit (16.6g, 0.1 mol) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde ca. 5h weiter erhitzt, wobei entstehendes Bromethan abdestillierte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Rühren HBr (48%ig, 100 mL) zugesetzt. Nach Zugabe von Siedesteinen wurde die Reaktionsmischung weiter erhitzt, bis ca. 130 mL Flüssigkeit abdestilliert waren. Die Reaktionsmischung wurde mit Eis gekühlt, bis das Produkt auskristallisierte. Die weißen Kristalle wurden abfiltriert, im Vakuum getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Ergebnis: 12.0 g 1,3-Dibrompropanphosphonsäure (Ausbeute: 60%).

$^1\text{H-NMR}$ (H_2O) δ (ppm): 3.49 (t, 2H, CH_2Br), 2.05 (tt, 2H, CH_2), 1.85 (t, 2H, CH_2P)

$^{13}\text{C-NMR}$ (H_2O) δ (ppm): 35.8 (CH_2), 27.2 (CH_2), 26.1 (CH_2),

$^{31}\text{P-NMR}$ (H_2O) δ (ppm): 29.8

4.2.2 10-Bromdecanphosphonsäure

In einem Zweihalskolben mit Claisen-Aufsatz und Tropftrichter wurde 1,10-Dibromdecan (25 g, 83 mmol) vorgelegt und im Ölbad (170°C) erhitzt. Unter starkem Rühren wurde tropfenweise Triethylphosphit (4g, 24 mmol) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde ca. 5h weiter erhitzt, wobei entstehendes Bromethan abdestillierte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Rühren HBr (48%ig, 30 mL) zugesetzt. Nach Zugabe von Siedesteinen wurde die Mischung weiter erhitzt, bis keine Flüssigkeit mehr abdestillierte. Die Mischung wurde in Na_2CO_3 - Lösung gegeben und gegen Heptan ausgeschüttelt. Anschließend wurde mit konz. HBr angesäuert. Das Produkt fiel als weißer Feststoff aus (1.3 g, 18%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 10.19 (s, 2 H, O-H), 3.43 (t, 2 H, CH_2Br), 1.31 – 1.9 (m, 18 H, CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 34.36, 33.21, 30.82, 29.73, 29.62, 29.38, 29.11, 28.55 (CH_2)

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 35.97

4.2.3 Synthese der modifizierten PVAm

Die zuvor dialysierte Polymerlösung (~5g Wirksubstanz) wurde mit Wasser auf etwa 80 mL verdünnt, K_2CO_3 (doppelter Überschuss zur Phosphonsäure) zugegeben und im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. 3-Brompropanphosphonsäure (1.5 bzw. 10 mol - % bezogen auf die NH_2 – Gruppen des Polyvinylamins) wurde in 20 mL Wasser gelöst und tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde übers Wochenende unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. auf etwa 50 mL eingengt und zweimal 16 h gegen deion. Wasser (3L) dialysiert, um die niedermolekularen Bestandteile zu entfernen. Verwendet wurde ein Dialysierschlauch mit einer Trenngrenze von 12 kDa von Visking. Die Polymere wurden in wässriger Lösung (5.8 – 26.8%) bei 4°C aufbewahrt.

Die Polymere wurden mittels Polyelektrolyttitration, ^{31}P -NMR und Elementaranalyse charakterisiert. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der modifizierten Polyvinylamine.

Tabelle 6: Übersicht über die modifizierten Polyvinylamine

Polymer	M_r	Substitutionsgrad	Ladungsdichte	^{31}P -NMR	Konzentration der Lösung
	kDa		meq/g	ppm	%
L1595.1	10	0.008	9.49	46, ~ 22	7.9
L1595.10	10	0,035	8.5	46, ~ 22	6.5
L5095.1	45	0.015	11.09	46, 22	8.6
L5095.10	45	0.054	9.8	44.7, 20 - 23	5.8
L9095.1	340	0.018	12.88	44.7, 21.3, 19.6	6.4
L9095.10	340	0.087	10.2	46, 22	7.1
PR8104.1	400	--	3.92	44.7, 20	7.2
PR8104.10	400	--	9.3	(44.8), 22.5	6.7
PR8212.1	50	0.016	8.51	44.7, 21	14.5

4.2.4 Bestimmung des Substitutionsgrades

Der Substitutionsgrad der modifizierten Polyvinylamine wurde mittels Elementaranalyse aus dem C / N – Verhältnis bestimmt.

Die Proben wurden mit etwas HCl angesäuert, um eventuell vorhandenes Carbonat zu entfernen. Das Lösemittel wurde i. Vak. entfernt und die Proben bei 60°C i.Vak.

getrocknet. Der Substitutionsgrad der mit 3-Brompropanphosphonsäure modifizierten Polyvinylamine wurde nach Gleichung 14 berechnet.

$$DS = \frac{CN_{PS} - CN_0}{X}$$

Gleichung 14: Berechnung des Substitutionsgrades

DS = Substitutionsgrad

CN_0 = C / N – Verhältnis des nicht modifizierten Polymers

CN_{PS} = C / N – Verhältnis des modifizierten Polymers

X = Anzahl der C – Atome im Phosphonsäuresubstituenten

Die Elementaranalysen erfolgten mit dem Gerät VarioEL III CHN der Firma Elementar Analysensysteme GmbH.

4.2.5 Polyelektrolyttitration

Die Bestimmung der Ladungsdichte der kationischen Polymere wurde durch Polyelektrolyttitration mit dem Polyelektrolyttitrationsgerät PCD 03 von Müttek durchgeführt.

Die pH - neutrale Polymerlösung (10 mL, 3 – 5 mg/mL) wurde in den Teflon –Zylinder des Gerätes gegeben, der Teflonkolben eingebaut und das Gerät eingeschaltet. Die Titration mit 1 mM Natriumpolyethylensulfonatlösung (Na-PES - Lösung) erfolgte automatisch über einen Dosimaten mit einer Geschwindigkeit von 0.05 mL/min.

Die Ladungsdichte erhält man durch Einsetzen der Messwerte in Gleichung 15.

$$LD = \frac{V_{ST} \cdot c_{ST}}{m_{Probe}}$$

Gleichung 15: Berechnung der Ladungsdichte

LD = Ladungsdichte

V_{ST} = Verbrauchtes Volumen Na-PES – Lösung

c_{ST} = Konzentration der Na-PES – Lösung

m_{Probe} = eingesetzte Masse des Polykations

4.3 Zeta – Potential

Das Zetapotential der Faserstoffsuspensionen wurde mit dem Gerät „Zeta Potential SPZ 04“ der Firma Müttek bestimmt.

Hierzu wurde die zu untersuchende Faserstoffsuspension (0.5 L, 2 g/L) in einen Standzylinder überführt, Füllstoffsuspension und polymere Additive zugegeben und mit einem Blitzmischer (Heidolph) 30 s bei 2000 U/min gerührt. Der Ansaugstutzen des Gerätes wurde in die Suspension getaucht, die Vakuumpumpe eingeschaltet und das Ventil geöffnet. Nach etwa einer Minute bildete sich ein Faserpfropf und die Messung konnte gestartet werden. Die Ausgabe des Messwertes erfolgte in mV.

4.4 Die Quarzmikrowaage

Die Quarzmikrowaage besteht aus dem Schwingquarzsensord und der Elektronik für Anregung und Messwertaufnahme. Das Herzstück der QCM ist der als Steckkarte in einen Rechner eingebaute Netzwerkanalysator Saunders 250B. Dieser Netzwerkanalysator besitzt die Möglichkeit, zwei Schwingkreise gleichzeitig zu messen. Hierzu ist ein $12.5\ \Omega$ PI - Netzwerk an die Anschlüsse A_{out} und A_{in} angeschlossen und eines an die Anschlüsse B_{out} und B_{in} . Der Sensorquarz kann entweder direkt am PI – Netzwerk angeschlossen werden oder aber über einen HF – Transformator elektrisch entkoppelt werden, was z.B. die Erdung eines Quarzkontaktes an der Hauserde ermöglicht.¹⁰² Die mit der Flüssigkeit in Berührung kommende Kontaktfläche des Quarzsensors wurde geerdet. Das Messsystem wurde zunächst mit dem $50\ \Omega$ Calibration Kit von Saunders nach Anweisung in der Betriebsanleitung kalibriert.

Zur Steuerung und Auswertung wurde die Software „QTZ“ der Firma Resonat Probes, Clausthal, eingesetzt. In der Software wird der „Drive Level“ auf 3 db eingestellt. Die Zahl der Datenpunkte pro Messung wurde auf 401 gestellt.

4.4.1 Adsorptionsuntersuchungen

Ein mit Edelstahl SS2343 beschichteter Sensorquarz QSX 304 von Q-Sense wurde in den Quarzhalter so eingelegt, dass die mit der Flüssigkeit in Berührung kommende Seite an den geerdeten Kontakt angeschlossen ist. Das Messzellenoberteil wurde verschraubt, die Messzelle in den auf 30°C temperierten Heizblock gestellt und mit dem Impedanzanalysator verbunden.

Die Messzellen wurden mit auf eine Leitfähigkeit von 0.8 mS eingestellter NaCl – Lösung (10 mL) befüllt, die Resonanzfrequenzen bei 5, 15, 25, 35, 45 und 55 MHz gesucht und die Messung gestartet. Die Pause zwischen den einzelnen Messungen wurde auf null Sekunden eingestellt.⁶⁴

War die Frequenzdrift über einen Zeitraum von 30 min <0.5 Hz, wurde das Polymer zugegeben. Hierzu wurde eine Polymerlösung mit einer Konzentration von 15 mg/mL und einer Leitfähigkeit von 0.8 mS (NaCl – Zugabe) angesetzt.

Die Messung wurde unterbrochen, 1 mL NaCl – Lösung aus der Messzelle entnommen und durch 1 mL Polymerlösung ersetzt. Anschließend wurde die Messung wieder gestartet. Die Untersuchung der Adsorption der Phosphonsäuren erfolgte auf die gleiche Art.

Zur Auswertung wurde die Resonanzfrequenz in der Zeit 10 min vor und 10 min nach Polymerzugabe herangezogen.

4.4.2 Untersuchung der Biofilmbildung bei Polymerzusatz

Alle Teile der Messapparatur wurden mit 1 % Wasserstoffperoxid desinfiziert. Ein mit Edelstahl SS2343 beschichteter Sensorquarz QSX 304 von Q-Sense wurde in die Durchflussszelle so eingelegt, dass die mit der Flüssigkeit in Berührung kommende Seite an den geerdeten Kontakt angeschlossen ist. Das Messzellenoberteil wurde verschraubt, die Messzelle in den auf 33°C temperierten Heizblock gestellt und mit dem Impedanzanalysator verbunden. Die Durchflussszelle wurde mit Teflonschläuchen über den Pufferbehälter (5 mL) mit der Peristaltikpumpe so verbunden, dass die Nährlösung durch die Messzelle gesaugt wird (Abbildung 17). Das Vorratsgefäß wurde mit Nährlösung 2 (50 mL) befüllt und die Resonanzfrequenzen bei 5, 15, 25, 35, 45 und 55 MHz gesucht. Die Pause zwischen den einzelnen Messungen wurde auf fünf Sekunden eingestellt und die Messung gestartet.⁶⁴

War Frequenz und Resonanzbreite über einen Zeitraum von 2 h nahezu konstant, so wurden 2 mL Nährlösung entnommen und durch das zu untersuchende Additiv (15 mg in 1 mL Wasser) und 1 mL der in 4.5.3 beschriebenen Suspension von *P. fluorescens* ersetzt. Zeitgleich wurde die Messzeit auf 0 zurückgesetzt.

4.4.3 Untersuchung der Biofilmbildung bei Zusatz von Dispergatoren

Hierbei wurde zunächst verfahren, wie unter 4.4.2 beschrieben. War Frequenz und Resonanzbreite über einen Zeitraum von 2 h nahezu konstant, so wurde 1 mL Nährlösung entnommen, der zu untersuchende Dispergator (5 ppm Handelsware)

und 1 mL der in 4.5.3 beschriebenen Suspension von *P. fluorescens* zugegeben. Zeitgleich wurde die Messzeit auf 0 zurückgesetzt.

4.5 Biologische Untersuchungen

4.5.1 Nährlösung 1

Glucose (1.1 g, Monohydrat), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.48 g) und Phosphatpuffer / Spurenelementelösung (0.27 mL) wurden unter Rühren in abgekochtes, deion. Wasser gegeben. Die Lösung wurde sofort verwendet.

Die Phosphatpuffer / Spurenelementelösung bestand aus K_2HPO_4 (130 g/L), KH_2PO_4 (79.5 g/L), $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ (200 mg/L), CoCl_2 (220 mg/L), $\text{NaMoO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ (80 mg/L) und $\text{NaSeO}_3 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ in deion. Wasser.

4.5.2 Nährlösung 2

Wasserfreie Glucose (10 g) und Hefeextrakt (1 g) wurden unter Rühren in kochendes, deion. Wasser (1 L) gegeben. Die klare Lösung wurde heiß in einen sterilen, verschließbaren Kolben überführt. Nach Abkühlen wurde die Lösung sofort verwendet.

4.5.3 *Pseudomonas fluorescens*

Der Bakterienstamm *Pseudomonas fluorescens* (Nummer: DSMZ 147) wurde von der RWTH Aachen zur Verfügung gestellt und stammt ursprünglich von der deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (DSMZ). Die Mikroorganismen wurden auf Standard 1 Nähragarfertigplatten bei +4°C und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Alle 3 - 4 Wochen wurden die Mikroorganismen mit einem gewinkelten Glasstab auf frische Agarplatten übertragen.

Zur Herstellung der zum Impfen der QCM - Versuchslösungen benötigten Bakteriensuspension wurde mit einem sterilen Spatel eine etwa erbsengroße Menge des auf der Agarplatte gebildeten Schleims in 50 mL Nährlösung 2 gegeben und unter Rühren 24 h bei 33°C bebrütet. Nach einigen Stunden wurde die Suspension trüb.

4.5.4 Mischkultur

Die Mischkultur wurde aus einer in der Siebpartie der Papiermaschine der Papierfabrik Heil entnommenen Schleimprobe isoliert. Hierzu wurde die Schleimprobe in einigen mL steriler NaCl – Lösung (0.147 mol/L) suspendiert, auf Standard 1 Nähragarplatten verteilt und bei 33°C bebrütet. Zusätzlich wurde noch eine Schleimprobe in einem auf 33°C temperierten, gut gerührten Bioreaktor gegeben und dort kultiviert. Wöchentlich wurden 20% des Behälterinhalts gegen frische Nährlösung 2 ausgetauscht.

Diese Bakterien- / Biofilmsuspension wurde zum Impfen der Simulationsanlage verwendet.

4.5.5 Gram – Färbung

Die Gram - Färbung wurde wie in der Anleitung zum Gram-color Färbeset der Firma Merck beschrieben durchgeführt.¹⁰³

Zur Probenvorbereitung wurde eine kleine Menge der zu untersuchenden Kolonie entnommen und in einigen Tropfen sterilem Wasser auf einem Objektträger suspendiert. Die Flüssigkeit wurde trocknen lassen und die Mikroorganismen durch dreimaliges Schwenken durch eine nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme hitzefixiert.

Der Objektträger wurde mit Kristallviolett-Lösung bedeckt. Nach 1 min wurde die Färbelösung abgegossen, die Reste mit Lugols Lösung nachgespült und der Objektträger mit Lugols Lösung bedeckt. Nach 1 min wurde die Lösung abgegossen, mit deion. Wasser nachgespült und die Probe in der Entfärbelösung geschwenkt. Anschließend wurde mit deion. Wasser abgespült und die Probe für 1 min mit Safraninlösung bedeckt. Nach Abspülen und Trocknen konnte mikroskopiert werden. Gram – positive Keime erschienen dunkelblau, Gram – negative schwach rot.

4.5.6 Untersuchung der biologischen Wirkung der Polyvinylamine

Die Untersuchung der biologischen Aktivität erfolgte an der RWTH Aachen mit einem Mikrotiterplatten – Inkubator / Lesegerät GENIOS Pro der Firma Tecan. Untersucht wurde die Wirkung der Polymeren auf die Keime *Escherichia coli* und *P. fluorescens*. Bei *E. coli* wurde das mikrobielle Wachstum durch Messung der optischen Dichte bei 612 nm, bei *P. fluorescens* durch die relative Fluoreszenzintensität bei einer Emissionswellenlänge von 590 nm (Anregungswellenlänge: 495 nm) bestimmt.

Die zu untersuchenden Polymere wurden mit der entsprechenden Nährlösung auf die gewünschte Konzentration verdünnt und mit 2.4×10^8 KBE/mL angeimpft. Diese Lösung wurde in die Mikrotiterplatte gegeben und bei 37°C inkubiert. Alle 30 min wurde die optische Dichte bzw. die relative Fluoreszenzintensität bestimmt.

Die Nährlösung für E. Coli setzte sich aus 0.5% Pepton aus Casein und 0.3% Fleischextrakt zusammen und war mittels eines Phosphatpuffers auf pH 7 eingestellt.

Die Nährlösung für P. fluorescens bestand aus 0.05% Hefeextrakt, 0.05% Pepton aus Casein, 0.05% Glucose, 0.05% Stärke, 0.03% Na-Pyruvat, 0.03% K_2HPO_4 und 0.015% $MgSO_4$ in bidest. Wasser.

4.6 Untersuchungen in der Simulationsanlage

Vor Versuchsbeginn wurde die gesamte Anlage mit 1% Wasserstoffperoxidlösung desinfiziert. Beide Simulationsanlagen wurden mit je 30 L Nährlösung 2 befüllt und auf 33°C temperiert. Der Volumenstrom im Kreislauf wurde am Kugelventil auf 4 L/min eingestellt und der Flüssigkeitsstand an allen Steigrohren markiert. Anschließend wurde einer der beiden Anlagen 0.003% das zu untersuchende Polymer sowie 0.5 L der Mischkultursuspension aus dem Bioreaktor zugesetzt. Nach 24 h wurden die Pumpen für die kontinuierliche Nährlösungszufuhr und im mit Polymer versetzten System auch die Additivdosierung eingeschaltet. Die Nährlösungsaustauschrate betrug 1.4 L/h. Die Additivdosierung betrug bei den Polymeren 0.003 % bzw. 5 ppm bei Dispergatoren bezogen auf die zugeführte Nährlösung und erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 0.2 mL/min bei einer entsprechend verdünnten Lösung. Die Dosierung der Additive erfolgte 10 cm vor der Kreislaufröhre, die Nährlösung wurde direkt in den Vorratsbehälter gepumpt. Die Höhe der Flüssigkeitssäule in den skalierten, mit Schellbachstreifen versehenen Steigrohren wurde alle 24 h abgelesen, zusätzlich erfolgte noch eine visuelle Bewertung der entstandenen Schleimmenge in den Sichtrohren.

4.7 Papierherstellung und Papiereigenschaften

4.7.1 Zellstoff

Vor der Verarbeitung zu Laborblättern wurde der Zellstoff in Anlehnung an DIN EN 25264-3 mit einer Jokro – Mühle auf einen Schopper – Riegler – Wert (SR) von 27 SR gemahlen.¹⁰⁴ Hierzu wurden die Zellstoffplatten in Stücke von 2 x 2 cm gerissen,

über Nacht in kleinen Portionen in deion. Wasser (16g Zellstoff auf 250 mL Wasser) eingeweicht und in die Mahlbüchse gegeben.

Nach der Mahlung wurde der Zellstoff portionsweise in Plastikbeutel verpackt und bei 4°C aufbewahrt. Vor der Verwendung wurde eine Portion Zellstoff in den Desintegrator gegeben, mit deion. Wasser auf 2L aufgefüllt und 2 min bei 1500 U/min desintegriert.

Die erhaltene Faserstoffsuspension wurde in einen Stoffverteiler gegeben und mit Leitungswasser auf 8 L aufgefüllt, um die gewünschte Stoffdichte von 2 g/L zu erhalten.

4.7.2 Füllstoff

Der Füllstoff wurde zur Blattbildung als 20%ige Suspension eingesetzt. Hierzu wurden unter Rühren 200 g Calciumcarbonat Hydrocarb 50 in deion. Wasser gegeben und auf 1.0 L aufgefüllt. Anschließend wurde die Suspension im Desintegrator (Fluko) 15 min bei 2000 U/min desintegriert. Der Trockengehalt wurde mit einer Trockenwaage bestimmt. Die Suspension musste ständig gerührt werden, um ein Absetzen des Füllstoffs zu vermeiden.

4.7.3 Laborblätter

Die Laborblätter mit einer Fläche von etwa 346.36 cm² wurden nach dem Rapid-Köthen – Verfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 5269-2 hergestellt.¹⁰⁵ Hierzu wurde 1 L der Zellstoffsuspension (2 g/L) in einen Standzylinder überführt, Füllstoffsuspension und polymere Additive zugegeben und mit einem Blitzmischer (Heidolph) 30 s bei 2000 U/min gerührt. Die Stoffsuspension wurde in den mit 4 L Leitungswasser gefüllten Blattbildner gegeben und der Blattbildner gestartet. Die Stoffsuspension wurde hierbei auf 7 L aufgefüllt, 5 s mit Luft durchmischt und das Wasser abgesaugt. Das auf dem Sieb gebildete Laborblatt wurde mit einem Gautschkarton abgegautscht, mit einem Deckblatt bedeckt und in den Trockner gegeben. Die Trocknung erfolgte bei 95°C im Vakuum (76 hPa) und war nach etwa 10 min abgeschlossen.

Anschließend wurden die Laborblätter im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und das ofentrockene (otro) Gewicht bestimmt.

Die anschließende Klimatisierung der Proben erfolgte nach DIN EN 20187 bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit bis zur Gewichtskonstanz.¹⁰⁶ Für die weiteren Untersuchungen wurden die nun „lufttrockenen“ (lutro) Blätter verwendet.

4.7.4 Messung der optischen Eigenschaften

Die Messung der optischen Eigenschaften nach DIN 53145-1 erfolgte mit einem Reflexionsphotometer Modell Elrepho 2000 der Firma Datacolor Inc.¹⁰⁷

Das Gerät wurde vor der Messung mit einer Bariumsulfat-tablette als Weißstandard und einer mit schwarzem Samt ausgekleideten Dose als Schwarzstandard kalibriert. Der Reflexionsfaktor des Weißstandards ist definiert als 100%, der des Schwarzstandards als 0%. Anschließend konnten die klimatisierten Papierproben zerstörungsfrei untersucht werden.

4.7.5 Formation

Die Formation wurde am Institut für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt nach einer Hausmethode bestimmt.

Das Laborblatt wurde auf den Messtisch des Messgerätes gelegt und die Beleuchtungsstärke über das Netzteil der Lampe auf einen Wert von 128 eingestellt. Die Erfassung des Messwertes erfolgte über eine Digitalkamera. Die Auswertung erfolgte durch die Software.

4.7.6 Dickenmessung

Die Dicke der Laborblätter wurde mit einem Dickenprüfer von Lorentzen und Wettre nach DIN EN 20534 gemessen.¹⁰⁸ Pro Blatt wurde an 5 Punkten gemessen, einmal in der Blattmitte und viermal am Umfang, und der Mittelwert gebildet. Aufgrund der Dicke von 100 – 120 µm der einzelnen Laborblätter konnte auf eine Messung im Blattstapel verzichtet werden.

4.7.7 Reißlänge

Die Reißlänge wurde mit einer automatisierten horizontalen Zugprüfmaschine von Alwetron bestimmt.

Hierzu wurden die Laborblätter in 15 mm breite Streifen geschnitten. Die Einspannlänge betrug 100 mm, die Zuggeschwindigkeit wurde auf 10 mm/min eingestellt.

4.7.8 Retention

Die mit verschiedenen eingesetzten Füllstoffmengen von 0.5 – 5 g pro Laborblatt hergestellten Blätter wurden gewogen (otro) und in ausgeglühten, gewogenen Tiegel im Muffelofen verascht. Zur Veraschung wurde zunächst innerhalb von 2

Stunden die Temperatur von 100°C auf 500°C gesteigert (Vorveraschung) und anschließend bei 935°C für 3 h geglüht. Die Proben wurden nach Abkühlen auf etwa 100°C entnommen, im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen und ausgewogen. Auf die gleiche Art wurde der Glühverlust des verwendeten Calciumcarbonates bestimmt. Die Bestimmung des Glühverlusts ist notwendig, weil CaCO_3 bei den gegebenen Temperaturen in CaO und CO_2 zerfällt. Als Glühverlust – Korrekturfaktor wurde 0.5683 bestimmt. Die Füllstoffretention wurde nach Gleichung 16 berechnet.

$$Ret = \frac{m_A}{m_{FS} \cdot f_{FS}} \cdot 100\%$$

Gleichung 16: Retention

Ret = Füllstoffretention

m_A = Masse der Asche

m_{FS} = Masse des eingesetzten Füllstoffs

f_{FS} = Korrekturfaktor für den Glühverlust

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Biologische Ablagerungen (Schleimfilme) verursachen gerade in der Papierindustrie große Probleme, sie führen zu Störungen im Produktionsablauf und zu minderwertigeren Produkten. Die zur Eindämmung des Problems eingesetzten Chemikalien verursachen hohe Kosten und können den Betrieb der Abwasseraufbereitung stören. Aus diesem Grund ist man bestrebt, neue Lösungen zur Verminderung von Schleimablagerungen zu finden. Gute Ansätze hierfür findet man in der Natur, die Delfinhaut z.B. besitzt eine Hydrogelschicht aus biozid wirkenden Polymeren, die auch gleichzeitig als „Scherebene“ für anhaftenden Schmutz dienen kann.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss einiger ausgewählter und teilweise modifizierter Papieradditive auf die Bildung und Entwicklung von biologischen Ablagerungen unter der Papierherstellung ähnlichen Bedingung untersucht. Zur Verstärkung der Wirkung sollten die Polymere so funktionalisiert werden, dass sie möglichst gut an Metalloberflächen adsorbieren und dort eine in situ – Schutzschicht bilden.

Hierfür wurden zunächst geeignete Testsysteme aufgebaut und optimiert, um die Entwicklung von Biofilmen bzw. Ablagerungen sowohl in der Initialisierungsphase, also bis zu einigen Stunden nach der Kontamination mit Mikroorganismen, als auch die Entwicklung des aufwachsenden Biofilms über einige Tage zu dokumentieren. Zur Untersuchung des ersten Aufwachsens wurde eine Quarzmikrowaage aufgebaut und optimiert, für die Untersuchungen über mehrere Tage wurde eine Simulationsanlage entwickelt, bei der die Quantifizierung des Biofilms durch den Druckverlust im Strömungsrohr sowie über eine visuelle Bewertung erfolgte.

Als polymere Additive wurden kationische Polyvinylamine mit unterschiedlicher molarer Masse zwischen 10 – 400 kDa und Ladungsdichten zwischen 2.4 und 12.76 meq/g ausgewählt. Alle Polyvinylamine zeigten eine biozide Wirkung sowohl gegenüber dem als schleimbildenden Modellkeim ausgewählten Keim *P. fluorescens* als auch gegenüber *E. coli*.

Als Ankergruppe zur Fixierung der Polyvinylamine auf Metalloberflächen wurden Alkylphosphonsäuren (3-Brompropanphosphonsäure und 10-Bromdecanphosphonsäure) ausgewählt, die über eine C-N – Verknüpfung und / oder ionisch an das Polyvinylamin anbinden können. Beide Phosphonsäuren zeigten bei QCM – Untersuchungen eine deutliche Adsorption an den edelstahlbeschichteten

Sensorquarzen. Zur Derivatisierung wurde ausschließlich – nicht zuletzt wegen der weniger ausgeprägten Hydrophobie – die 3-Brompropanphosphonsäure herangezogen. Die Polyvinylamine wurden unter Einsatz von 1.5% und 10% der Phosphonsäure bezogen auf die NH_2 – Gruppen derivatisiert, was zu Substitutionsgraden von 0.008 – 0.018 bzw. 0.035 – 0.087 führte. Ob die Alkylphosphongruppen kovalent oder ionisch ans Polyvinylamin gebunden sind, konnte nicht abschließend festgestellt werden und war für die geplanten Untersuchungen nicht von Bedeutung.

Die Modifizierung der kationischen Polymere mit der potenziell anionischen Phosphonsäure führte durch einen intramolekularen Salzeffekt zu einer starken Kontraktion der Polyvinylaminknäuel.

Alle modifizierten Polyvinylamine zeigten – mit einer Ausnahme – eine deutliche Zunahme der auf der stahlbeschichteten Sensoroberfläche adsorbierten Menge mit steigendem Substitutionsgrad. Die Ankergruppen erfüllen ihren Zweck und sorgen für eine erhöhte Adsorption an der Metalloberfläche.

Auch die derivatisierten Polyvinylamine zeigten eine deutliche biozide Wirkung gegenüber *P. fluorescens* und *E. Coli*.

Die Ablagerungen durch Biofilmbildung durch *P. fluorescens* blieben über den mit der QCM untersuchten Zeitraum von über 16 Stunden gering. Die als Maß für die abgelagerte Masse dienende halbe Resonanzbreite Γ verbreiterte sich zwar um 5 bis über 80 Hz, diese Änderung war allerdings in der Adsorption der Polyvinylamine aus der Sensoroberfläche begründet. Vergleichende Untersuchungen im sterilen System zeigten eine nur wenig geringere Vergrößerung der halben Resonanzbreite Γ . Dies lässt den Schluss zu, dass die verwendeten Polyvinylamine, vor allem die modifizierten Polyvinylamine, auf der Sensoroberfläche einen Polymerfilm bilden, der durch die biozide Wirkung der Polymere ein Aufwachsen von Biofilmen verhindert. Die etwas größere halbe Resonanzbreite Γ bei Anwesenheit von Mikroorganismen lässt sich durch Einlagerung von (deaktivierten) Mikroorganismen in die Polymerschicht erklären. Vergleichend zu den Polyvinylaminen wurde noch die Wirkung einiger handelsüblicher, als Schleim- und Störstoffverhinderungsmittel angebotenen Dispergatoren untersucht. Hier zeigte sich eine nur geringe Änderung der Resonanzbreite, diese Dispergatoren adsorbieren also im Gegensatz zu den Polyvinylaminen nicht an der Sensoroberfläche. Hieraus lassen sich zwei unterschiedliche Wirkmechanismen postulieren: Die (modifizierten) Polyvinylamine

bilden eine biozide Schutzschicht auf der Oberfläche, die ein Wachstum von angelagerten Mikroorganismen verhindert bzw. eventuell auch eine feste Anbindung der Mikroorganismen an die Oberfläche unterbindet. Die Dispergatoren dagegen wirken als Tensid und verhindern so eine Anlagerung der Mikroorganismen an die Oberfläche.

Bei den Untersuchungen in der Simulationsanlage wurde eine einer Papiermaschine entnommene Mischkultur als Schleimbildner verwendet. Die hier eingesetzten, ausgewählten Polyvinylamine konnten die Bildung von deutlichen Biofilmlagerungen über einen Zeitraum von über 4 Tagen nicht komplett verhindern, aber die Entwicklung dieser Ablagerungen signifikant verlangsamen. Hierbei zeigte sich bei Verwendung der Derivate mit hohem Substitutionsgrad eine etwas geringere Ablagerungsbildung als bei den nicht derivatisierten Polyvinylaminen, was für eine relativ stabile Polymerschicht auf der Metalloberfläche der Messstrecke spricht.

Interessant in diesem Zusammenhang ist auch die Entwicklung des Bioschleims bei Anwesenheit eines Polyacrylamids: Die Schleimbildung verlief zunächst für einige Zeit langsamer als unter polymerfreien Bedingungen, um dann in kurzer Zeit auf einen nahezu doppelt so hohen Wert anzusteigen. Anscheinend hemmt das Polyacrylamid zunächst das Biofilmwachstum auf den Oberflächen, wird dann aber in den Biofilm eingelagert und sorgt so für einen festeren, dickeren Film.

Im Hinblick auf die praktische Verwendbarkeit wurde auch der Einfluss der – teils modifizierten – Polyvinylamine auf den Papierherstellungsprozess und die Papiereigenschaften, auch in Kombination mit einem handelsüblichen Papieradditiv, anhand einer Modellrezeptur untersucht.

Hierbei bewirkten die kleineren, hochgeladenen Polyvinylamine durch ihre dispergierende Wirkung eine deutlich schlechtere Füllstoffretention als die mit 340 bzw. 400 kDa langkettigen Polyvinylamine. Bis auf eine Ausnahme, dem Polymer PR8104, führte die Derivatisierung mit 3-Brompropanphosphonsäure zu einer Verringerung der Füllstoffretention. Dies ist bedingt durch die stärkere Verknäuelung und die dadurch verringerte „Reichweite“ der Polymere mit steigendem Substitutionsgrad. Die Steigerung der Füllstoffretention mit der Derivatisierung bei dem Polyvinylamin PR8104 ist auf die deutlich höhere kationische Ladungsdichte der Derivate zurückzuführen. In Kombination mit dem als Retentionsmittel angebotenen Polyethylenimin PSK beeinflussten alle Polyvinylamine die Wirkung des Retentionsmittels. Mit Ausnahme des Polymers L9095.1, das anscheinend die

richtige Knäuelgröße für einen effektiven site-blocking-Effekt besitzt und zu einer signifikant höheren Retention führte, wurde die Retentionswirkung durch die Polyvinylamine nicht erhöht. Gerade die kleineren Polyvinylamine scheinen die Faser- und Füllstoffoberfläche für das Polyethylenimin zu blockieren und verringern so die retenierende Wirkung.

Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften der Laborblätter war kein eindeutiger, direkter Effekt der Polyvinylamine erkennbar, die geringen Änderungen der Opazität sind größtenteils auf Schwankungen im Füllstoffgehalt zurückzuführen.

Die Blattstruktur wurde mit steigendem Substitutionsgrad der Polyvinylamine etwas gleichmäßiger, was auf die kompakteren Polymerknäuel bei den modifizierten Polymeren und die dadurch bedingte schwächere Flockung zurückzuführen ist. Dieser Trend ließ sich auch bei der Kombination mit dem Polyethylenimin PSK beobachten.

Die mechanische Festigkeit der Laborblätter, ausgedrückt durch die Reißlänge, erhöhte sich wie erwartet mit wachsender Kettenlänge. Drastische Unterschiede zwischen den einzelnen Derivaten ließen sich nicht feststellen, meist führten die Polymere mit hohem Substitutionsgrad auch zu höheren Festigkeiten.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich die mit Ankergruppen funktionalisierten Polymere durchaus als schleimverhindernde Additive bei der Papierherstellung einsetzen lassen. Allerdings muss beachtet werden, dass diese Polymere erwünschte und unerwünschte Wechselwirkungen mit anderen Papieradditiven eingehen und die Blatteigenschaften beeinflussen können.

6 Literatur

1. Blanco, A., Negro, C., Monte, C., Tijero, J.: Overview of two Major Deposit Problems in Recycling: Slime and Stickies. Part one: Slime Problems in Recycling. *Progr. Paper Recycl.* 11 (2002) 2, S. 14-25.
2. Blanco, A., Negro, C., Monte, C., Tijero, J.: Overview of two Major Deposit Problems in Recycling: Slime and Stickies. Part II Stickies Problems in Recycling. *Progr. Paper Recycl.* 11 (2002) 2, S. 26-37.
3. Klahre, J., Lustenberger, M.: Mikrobielle Phänomene in der Papier-, Karton- und Pappenerzeugung. *Das Papier* 52 (1998) 10A, S. V42-V47.
4. Klahre, J., Lustenberger, M., Flemming, H.-C.: Mikrobielle Probleme in der Papierfabrikation Teil 1. *Das Papier* 50 (1996) 2, S. 47-53.
5. Klahre, J., Lustenberger, M., Flemming, H.-C.: Mikrobielle Probleme in der Papierfabrikation Teil 2. *Das Papier* 51 (1997) 5, S. 228-236.
6. Klahre, J., Lustenberger, M., Flemming, H.-C.: Mikrobielle Probleme in der Papierfabrikation Teil 3. *Das Papier* 52 (1998) 10, S. 590-596.
7. Schulte, J.: Ablagerungsverhinderung in verschiedenen Prozessbereichen der Papierindustrie (Teil 1). *Papiermacher* (2003) 10, S. 6-9.
8. Schulte, J.: Ablagerungsverhinderung in verschiedenen Prozessbereichen der Papierindustrie (Teil 2). *Papiermacher* (2003) 11, S. 8-9.
9. Flemming, H.-C.: Biofouling und Biokorrosion - Folgen unerwünschter Biofilme. *Chemie-Ing.-Techn.* 67 (1995), S. 1425-1430.
10. Flemming, H.-C.: Biofouling in der Wasseraufbereitung. *Vortrag des CONCEPT-Symposiums "Wasseraufbereitung, -Lagerung und Verteilung - Anforderungen, Verfahren, Validierung, Kontrollen - Pflege und Wartung - Zukünftige Entwicklungen"* 28-29. Nov. 1990 Fulda (1990), S. 53-61.
11. Geller, A.: Korrosion, Schleim- und Geruchsbildung bei der Verringerung des Spezifischen Abwasseranfalls in Papierfabriken. *Wochenbl. f. Papierf.* 112 (1984) 2, S. 49-58.
12. Müller, R. F.: Biofilm Formation in Water Systems and their industrial Relevance. *Tappi Biological Sci. Symp.* (1994), S. 195-201.
13. Biza, P.: Selektive Deaktivierung von Stickies mit ausgewählten Talkumqualitäten. Blechschmidt, J.: PTS Symposium Stickies. München, 1999 S. 14/11-14/16.
14. Boudeele, D., Bechtoille, G.: Continuous Passivation of Surfaces thanks to cationic Chemicals. *Eucepa-Symposium* (1998), S. 369-378.
15. Hollemann, A. F., Wiberg, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101. de Gruyter, 1995.

16. Robertson, L. R., Taylor, N, R.: Biofilms and dispersants : A less-toxic approach to deposit control. *Tappi J.* 77 (1994) 4, S. 99-103.
17. Pohlen, A., Jung, A.: Chemnox - chemische und biologische Ablagerungskontrolle. *Wochenbl. f. Papierf.* 132 (2004) 17, S. 1015 - 1017.
18. Flemming, H.C., Wingender, J: Was Biofilme zusammenhält. *Chemie in unserer Zeit* 36 (2002), S. 30-42.
19. Oekophil AG, Infoblatt.
20. Barthlott, W., Neinhuis, C.: Purity of the sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta* 202 (1997), S. 1-8.
21. Fleischer, L.-G.; Meyer, W.; Siebers, D.: Untersuchung der Selbstreinigungseigenschaften von Delfinhautoberflächen. TU Berlin, DFG Forschungsvorhaben, 2000.
22. Nguyen, D.T.: Prevention of pitch and stickies deposition of a cationic polymer associated with anionic species. *Tappi Journal* 81 (1998) 6, S. 143.
23. Nguyen, P.T., Rammelt, U., Plieth, W.: Investigation of the electroactivity of polythiophene films for the corrosion protection of mild steel. *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003), S. 497-502.
24. Yee, C., Kataby, G., Ulman, A., Prozorov, T., White, H., King, A., Rafailovich, M., Sokolov, J., Gedanken, A.: Self-Assembled Monolayers of Alkylsulfonic and -phosphonic Acids on Amorphous Iron Oxide Nanoparticles. *Langmuir* 15 (1999), S. 7111-7115.
25. Funke, W.: Thin-layer technology in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 28 (1996), S. 3-7.
26. Arlt, K.: Cathodic deposition of Paint. *Elektrochimika Acta* 8 (1994), S. 1189-1193.
27. Massingill, J.L., Pabon, R.A.: *US Patent 4.820.784*,
28. Massingill, J. L. et al.: Fundamental studies of epoxi resins for can and coil coatings II. Flexibility and adhesion of epoxi resins. *Journal of Coating Technology* 62 (1990) 781, S. 31-39.
29. Patentschrift, CA02275729. (1998).
30. Schenker, A. P., Henkels, W. D., van Poele, J.: Mechanismus der Biofilmbildung und Möglichkeiten der Beeinflussung. *Wochenbl. f. Papierf.* 123 (1995), S. 384-389.
31. Wiatr, C. L.: Development of Biofilms. *Tappi Biological Sci. Symp.* (1994), S. 203-223.
32. Schlegel, H.G., Zaborosch, C.: *Allgemeine Mikrobiologie*. Stuttgart: Thieme, 1992.

33. Flemming, H.-C., Wingender, J.: Biofilme - die bevorzugte Lebensform der Mikroorganismen. *Biologie in unserer Zeit* 31 (2001), S. 169-180.
34. Flemming, H.C. et al: Alginate acetylation influences initial surface colonization by mucoid *Pseudomonas aeruginosa*. *Microbiological Research* 160 (2005), S. 165-176.
35. Scheen, J.: Einfluss des C:N:P - Verhältnisses auf die Bildung von Biofilmen. Dortmund, Universität Dortmund, Dissertation, 2003.
36. Bressel, A.: Mikrobielle Biofilme in oligotrophen Systemen: Untersuchung zu Werkstoffeinfluss und elektrochemischem Verhalten. Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Dissertation, 2003.
37. Oekophil AG, Infoblatt Schleimverhinderung. (Baar, 2002).
38. Schenker, A. P.: Biofilmkontrolle in Wasserkreisläufen von Papiermaschinen. *Wochenbl. f. Papierf.* 127 (1999), S. 1328-1332.
39. Oekophil AG, Infoblatt Mikrobiologie. (Baar, 2002).
40. Schenker, A. P.: Einsatz von Enzymen zur Kontrolle der Biofilmbildung in Papiermaschinenkreisläufen. *Wochenbl. f. Papierf.* 125 (1997) 14-15, S. 702-709.
41. Jaques, P. A.: Two Approaches to Biofilm Dispersion. *Tappi Biological Sci. Symp.* (1994), S. 233-237.
42. Grussenmeyer, H., Wollenweber, H.-W.: Die Bekämpfung von mikrobiellem Schleim in Papierkreislaufwässern durch Einsatz eines Enzympräparats (1. Teil). *Wochenbl. f. Papierf.* 120 (1992) 22, S. 915-917.
43. Colasurdo, A. R., Wilson, J.: A New Perspective on Deposit Control. *Tappi Papermakers Conf.* (1988), S. 341-343.
44. Rättö, M., Mustranta, A., Siika-aho, M.: Strains Degrading Polysaccharides Produced by Bacteria from Paper Machines. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57 (2001) 1-2, S. 182-185.
45. Oberkofler, J., Möller-Bremer, C. in *Patentblatt* (1990).
46. Huges, M. C.: The Effect of some Papermaking Additives on Slime Microflora Composition. *Appita* 46 (1993) 3, S. 194-197.
47. Oekophil AG, Infoblatt Mikrobiologie - Papier - Ökologie.
48. Flemming, H.-C., Klahre, J.: Monitoring of biofouling in papermill process waters. *Wat. Res.* 34 (2000) 14, S. 3657-3665.
49. Flemming, H.-C., Tamachkiarowa, A., J. Klahre, J. Schmitt: Monitoring of Fouling and Biofouling in Technical Systems. *Water Science and Technology* 38 (1998) 8, S. 291-298.

50. Flemming, H.-C., Herb, S.: Charakterisierung der mikrobiellen Population von Papierschleimen mit Hilfe der Fettsäure - Analytik. 1994.
51. N. Mauerer, M. Saner, H. Hilbert: Kontinuierliche Erfassung der Wachstumskinetik von Ablagerungen auf Grenzflächen. *Wochenbl. f. Papierf.* 128 (2000) 22, S. 1546-1550.
52. Barclay, R. L.: The ATP Assay: A Innovative Method for Measuring Biomass Levels in Pulp and Paper Mills. *Tappi Papermakers Conf.* (1994), S. 525-528.
53. Roe, F. L., E. Wentland, N. Zelter, B. Warwood, R. Waters, W. G. Charcklis: On-Line Side-Stream Monitoring of Biofouling. *Buch: Geesey, Lewandowski, Flemming: Biofouling and Biocorrosion in industrial Water Systems (Lewis Publishers)* (1994), S. 137-151.
54. Kuchling, H.: *Taschenbuch der Physik*. 16. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig, 1996.
55. Klahre, J.: Microbial problems and possible solutions in the paper recycling industry - On-line monitoring in papermill whitewater systems. *COST E1 workshop of stock preparation chemistry-DCM Bled, Slovenia; Ökophil AG Baar*,
56. Software-Factory, Druckverlust 5.0.
57. Beitz, W.; Küttner, K.-H: *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*. 17. Berlin: Springer, 1990.
58. S. De Rosa, F. Sconza, L. Volterra: Biofilm amount estimation by fluorescein diacetate. *Wat. Res.* 32 (1998) 9, S. 2621-2626.
59. Lazarova, V., J. Manem: Biofilm characterisation and activity analysis in water and wastewater treatment. *Wat. Res.* 29 (1995) 10, S. 2227-2245.
60. Pax, M.: Die Quarzmikrowaage als extrazellulärer Biosensor. Mainz, Johannes-Gutenberg Universität, Diplomarbeit, 2002.
61. Arnau, A.: *Piezoelectric Transducers and Applications*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
62. Johannsmann, D.: Studies of Viscoelasticity with the QCM. in: *Piezoelectric Sensors*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, S. 49-109.
63. Sauerbrey, G.: *Arch. Elektr. Übertrag* 18 (1964), S. 617.
64. Johannsmann, D.: *Software Package QTZ Handbook and Help-File*.
65. Olsson, C.-O.A., Landolt, D.: Film Growth during Anodic Polarization in the Passive Region on 304 Stainless Steels with Cr, Mo, or W Additions Studied with EQCM and XPS. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 11, S. B438-B449.

66. Johannsmann, D., Berg, S.: Frequency response of quartz crystal shear-resonator during an adhesive, elastic contact in a surface forces apparatus. *J. Appl. Physics* 92 (2002) 11, S. 6905.
67. Olsson, C.-O.A., Landolt, D.: Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta* 48 (2003), S. 1093-1104.
68. Q-Sense: Swelling of Cellulose, Application Example. 2004.
69. Ehahoun, E., Gabrielli, C., Keddam, M., Perrot, H., C  tre, Y., Diguet, L.: Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Corrosion Sensor for Solid Metals and Metal Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 9, S. B333-B336.
70. Galla, H.-J., Wegener, J., Janshoff, A.: Cell Adhesion monitoring using a quartz crystal microbalance: comparative analysis of different mammalian cell lines. *Eur. Biophys. J.* 28 (1998), S. 26-37.
71. Nivens, E.: Long-term, on-line monitoring of microbial biofilms using a quartz crystal microbalance. *Anal. Chem* 65 (1993), S. 65-69.
72. Q-Sense: Biofilm Formation, Application Example. 2002.
73. Cowie, J.M.G.: *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Vieweg, 1997.
74. Schempp, W.; Tran, H. T.: Die Polyelektrolyttitration-Methode, Aussage, Einschr  nkungen. *Wochenblatt f  r Papierfabrikation* 109 (1981) 19, S. 726-734.
75. Philipp, B.; Dawydoff, W.; Hong, L. T., Linow, K. J.: Polyanion-Polykation Wechselwirkungen und ihre Bedeutung f  r die Papierindustrie. *Zellstoff Papier* 28 (1979) 5, S. 203-207.
76. Hummel, W.J., Moore, D.O.: *Physikalische Chemie*. 4. Berlin, New York: W. de Gruyter, 1973.
77. R  mpp: *Lexikon Chemie*. 10. Stuttgart, New York: G. Thieme Verlag, 1996.
78. Spencer, N. D., Hofer, R., Textor, M.: Alkyl Phosphate Monolayers, Self - Assembled from Aqueous Solution onto Metal Oxide Surfaces. *Langmuir* 17 (2001), S. 4014-4020.
79. Van Alsten, J.G.: Self assembled monolayers on engineering metals: Structure, derivatization and utility. *Langmuir* 15 (1999) 22, S. 7605-7614.
80. Woodward J.T., Ulman A., Schwartz D.K.: Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica. *Langmuir* 12 (1996), S. 3626-3629.
81. Xu X.H., Yang H.C., Mallouk T.E., Bard A.J.: Immobilization of DNA on an Aluminum (III) Alkanephosphonate Thin Film with Electrogenerated Chemiluminescent Detection. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 8386-8387.

82. Yang H.C., Aoki K., Hong H.G., Sackett D.D., Arendt M.F., Yau S.L., Bell C.M., Mallouk T.E.: Growth and Characterization of Metal(II) Alkanebisphosphonate Multilayer Thin Films on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993), S. 11855-11862.
83. Gao, W., Dickinson, L., Grozinger, Ch., Morin, F. G., Reven, L.: Self assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides. *Langmuir* 12 (1996), S. 6429-6435.
84. Maege, I.; Jaehne, E.; Henke, A.; Adler, H.-J. P.; Bram, C.; Jung, C.; Stratmann, M.: Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. *Prog. Org. Coat.* 34 (1998), S. 1-12.
85. Dendrimers as Adhesion Promotors for Polymer-on-Metal (POM) Interface <http://idea.library.drexel.edu/bitstream/1860/39/12/end.pdf>
86. Cumpston, B. H.; Lu, J. P.; Willis, B. G.; Jensen, K. F.: Adhesives for metals-theory and technology. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 385 (1995), S. 103.
87. J.G., Van Alsten: Self assembled monolayers on engineering metals: Structure, derivatization and utility. *Langmuir* 12 (1999) 22, S. 7605-7614.
88. Oelmeyer, G.: Flockungsuntersuchungen im Labor- und technischen Maßstab beim Einsatz von Polyelektrolyten an Hafenschlick-Suspensionen. Hamburg, Dissertation, 2001.
89. *Papier Lexikon, Band 3.*
90. Schempp, W.: Chemische Technologie des Zellstoffs und Papiers, Vorlesung. TU Darmstadt, SS 2000.
91. Krogerus, B.: Papermaking Science and Technology. *Tappi Press* 4 (1999), S. 117.
92. Praast, H.: Deterministische und stochastische Papierstrukturen - ihre Bildanalytische Quantifizierung. Darmstadt, Technische Hochschule Darmstadt, Dissertation, 1990.
93. Schmidt, G.: *Die optischen Eigenschaften von Papier.* Walluf: Sändig, 1976.
94. Schabel, S.: Unterlagen zum Papierprüfungspraktikum. TU Darmstadt, 2003.
95. BAuA, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: Einstufung von Bakterien (Bacteria) und Archaeobakterien (Archaea) in Risikogruppen <http://www.baua.de/>
96. Wäsche, S., Horn, H., Hempel, D.C.: Influence of growth conditions on biofilm development and mass transfer at the bulk/biofilm interface. *Water Res.* 36 (2002) 19, S. 4775-4784.
97. Horn, H. Staudt, C. Neu, T.: Untersuchungsmethoden für Biofilmsysteme. *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004) 3, S. 333-337.

98. Kosolapoff, G.M.: The Syntheses of Phosphonic and Phosphinic Acids. *Organic Reactions* 6 (1951), S. 273-338.
99. Bernal-Pena, A.: Untersuchungen zur Wirkung polymerer Retentionsmittel auf die Füllstoffverteilung in Papieren. Darmstadt, TU Darmstadt, Dissertation, 2006.
100. Neimo, L.: *Papermaking Chemistry*. Helsinki: Fapet Oy., 1999.
101. Omya: *Calcium Carbonate in the Paper Industry*.
102. Betriebsanleitung zum Network Analyzer, Saunders Associates Inc. (2005),
103. Merck: Gram-Color Färbeset für die Gram Färbung.
104. DIN EN 25264-3: Zellstoff - Labormahlung Jokro-Muehlen-Verfahren. (1994),
105. DIN EN ISO 5269-2: Faserstoffe - Laborblattbildung für physikalische Prüfungen - Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren. (2004),
106. DIN EN 20187: Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenbehandlung. (1993),
107. DIN 53145-1: Prüfung von Papier und Pappe - Meßgrundlagen zur Bestimmung des Reflexionsfaktors - Teil 1: Messung an nicht fluoreszierenden Proben. (2000),
108. DIN EN 20534: Bestimmung der Dicke und der scheinbaren Stapeldichte oder scheinbaren Blattdichte. (1993),

Lebenslauf

Persönliches

Name: Jens Hillerich
Geburtsdatum: 09.04.1978
Geburtsort: Groß-Umstadt

Ausbildung

1984 - 1988	Grundschule in Groß-Umstadt
1988 - 1990	Förderstufe in Groß-Umstadt
1990 - 1997	Max-Planck-Gymnasium Groß-Umstadt
7/1997 – 7/1998	Zivildienst
10/1998 – 10/2003	Chemiestudium an der TU Darmstadt
2003	Diplomarbeit mit dem Thema „Kontinuierliche Zweiphasenkatalyse“ betreut von Prof. Dr. H. Plenio am Institut für anorganische Chemie an der TU Darmstadt
11/2003 – 03/2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für technische und makromolekulare Chemie, Fachgebiet nachwachsende Rohstoffe und Durchführung der Promotionsarbeit mit dem Thema: Untersuchungen zum Einfluss einiger Polymere auf die Biofilmbildung bei der Papierherstellung.

Jens Hillerich

Jens Hillerich
Röntgenstr. 7
64823 Groß-Umstadt

Groß-Umstadt, 29.03.2007

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Jens Hillerich

Jens Hillerich
Röntgenstr. 7
64823 Groß-Umstadt

Groß-Umstadt, 29.03.2007

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Jens Hillerich